

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1922-1923

N° 10

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA

Décomposition des Éthers Allophaniques

PAR LA CHALEUR

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1923

PAR

Jean GRANDIÈRE

Pharmacien

Licencié ès-Sciences

Ancien interne des Hôpitaux

JURY

MM. BÉHAL, Président

DELEPINE, Professeur

SOMMELET, Agrégé

PARIS

LIBRAIRIE LOUIS ARNETTE

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1923

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1922-1923

N° 10

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA

Décomposition des Éthers Allophaniques

PAR LA CHALEUR

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1923

PAR

Jean GRANDIÈRE

Pharmacien
Licencié ès-Sciences
Ancien interne des Hôpitaux

JURY

MM. BÉHAL, Président
DELÉPINE, Professeur
SOMMELET, Agrégé

PARIS

LIBRAIRIE LOUIS ARNETTE

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1923

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, D , U I.
PERROT, *Assesseur*, O , D , U I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, D , U I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C, D , U I.	Botanique Générale.
VILLIERS, D , U I.	Chimie analytique.
H. GAUTIER, O, D , U I.	Chimie minérale.
RADAIS, D , U I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BEHAL, Membre de l'Institut, C, D , U I.	Chimie organique.
PERROT, O, D , U I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, D , U I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, U I.	Physique.
GRIMBERT, D , U I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O, D , U I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, D , U I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, U I.	Toxicologie.
BOUGAULT, U I.	Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : M. GUIGNARD, C, D , U I. et H. GAUTIER, O, D , U I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O, D , U I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, D , U I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, D , U I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, U I.	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, U I.	MM. GUÉRIN, U I.	MM. LAUNOY, D , U A.
DAMIENS, U A.	LUTZ, U I.	HERISSEY, D , U I.
TASSILLY, D , U I.	GORIS, D , U I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, D , U I.	Chimie générale.
COUSIN, U I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, U I.	Micrographie.
LEROUX, U I.	Physique.
DEVAL, U I.	Microbiologie.
FRANÇOIS, U I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en chef : M. BARRAU-DIHIGO, U I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BÉHAL
Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Commandeur de la Légion d'honneur

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ H. HÉRISSEY
Pharmacien des Hôpitaux
Chevalier de la Légion d'Honneur

Respectueux dévouement.

INTRODUCTION

La découverte des éthers allophaniques est due à Liebig et Wœhler (1) qui en préparèrent le premier terme en cherchant à dissoudre l'acide cyanique dans l'alcool éthylique. Il fut considéré tout d'abord par ces auteurs comme un éther cyanique, et sa nature s'étant montrée différente de ce qu'elle leur avait paru primitivement, ils lui donnèrent ce nom d'éther « allophanique ».

L'alcool amylique de fermentation leur fournit un composé analogue qu'Hofmann (2) reproduisit par une autre méthode, en chauffant un mélange d'urée et d'alcool. Il montra que dans cette réaction, comme avec l'acide cyanique, la formation d'allophanate qui exige deux molécules d'urée ou d'acide cyanique pour une d'alcool, s'accompagne de production d'uréthane ne nécessitant que des quantités équimoléculaires.

La transformation facile de l'uréthane d'éthyle en allophanate correspondant par un excès d'acide cyanique, permit à Hofmann d'étayer une théorie de la formation

(1) *Poggendorf Annalen.*, XX, 395. *Liebig. Annalen.*, LVIII, 260, LIX, 291.

(2) *Berichte*, Tome IV, p. 265.

des allophanates : une uréthane prendrait d'abord naissance et par action ultérieure de l'acide cyanique passerait à l'état d'allophanate; les quantités de chacun des produits finals de réaction ne dépendraient que des proportions relatives d'alcool et d'acide cyanique.

Il apporta une autre preuve, en sens inverse cette fois, des transformations mutuelles de l'uréthane et de l'allophanate : chauffant en tubes scellés à 160-180° des quantités équimoléculaires d'alcool et d'allophanate amyliques, il obtint de l'uréthane.

Ces vues se trouvèrent confirmées par une nouvelle méthode de préparation due à Gattermann (1) : le chlorure de carbamyle $\text{NH}_2\text{-CO-Cl}$ en présence d'alcools conduit à l'uréthane, puis à l'allophanate suivant les proportions employées.

Ces méthodes n'avaient été appliquées qu'à un petit nombre d'alcools à fonctions simples ou multiples et de polyalcools, lorsque Monsieur le Professeur Béhal (2) fut amené à faire une étude systématique des allophanates.

Au cours de ses recherches sur la composition de certaines huiles essentielles, il rencontra de grandes difficultés dans la séparation des alcools, en utilisant les méthodes d'isolement employées jusqu'alors.

Reprenant la réaction de Liebig, il montra que l'acide cyanique fournit régulièrement des allophanates dans toutes les séries d'alcools, et permet d'isoler ces

(1) *Liebig Annalen*, CCXLIV, 29.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, Tome XXV, p. 343 et 473.

derniers à l'état d'allophanates, puis de les régénérer par saponification. On peut opérer même avec un alcool impur, à la seule condition que les impuretés ne possèdent pas la fonction alcoolique ou phénolique.

Cette méthode d'isolement et d'identification des alcools présente un caractère de grande généralité qui n'appartient pas aux autres méthodes, car elle s'étend aux alcools tertiaires pour la diagnose desquels on était réduit habituellement aux données physiques.

Elle a été appliquée en série acyclique aux trois classes d'alcools, aux alcools benzéniques et cycliques, aux alcools terpéniques, chez lesquels elle fut d'un secours précieux concernant leur identification, et enfin aux phénols. Elle ne s'est trouvée en défaut que dans le cas du linalol, et cette exception unique fit émettre à M. Béhal (1) l'hypothèse que le linalol pouvait, dans de certaines conditions, se comparer autrement qu'un corps à fonction alcoolique.

L'obtention constante, avec les alcools primaires et secondaires, d'uréthane à côté d'allophanate, même en employant un grand excès d'acide cyanique, ne permit pas à M. Béhal de considérer comme satisfaisante la théorie proposée par Hofmann et appuyée par trop peu d'exemples, et il attribua la genèse de l'allophanate à la formation d'acide dicyanique qui réagit sous cet état sur l'alcool en présence.

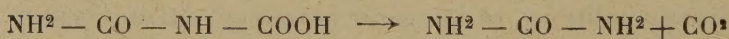
La constitution des éthers allophaniques fut l'objet de diverses recherches qui ne permirent cependant pas

(1) *Bull. Soc. Chim.*, Tome XXV, p. 432.

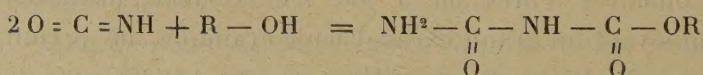
d'isoler l'acide allophanique à l'état libre, en raison de sa grande instabilité, et seuls ses produits de décomposition purent être caractérisés.

Liebig et Wœhler préparèrent son sel de baryum en traitant l'éther allophanique par l'eau de baryte. Lorsqu'ils cherchèrent à en déplacer l'acide par un acide minéral, ils observèrent un dégagement de gaz carbonique et il se forma de l'urée. L'eau se montra capable d'effectuer seule l'hydrolyse à l'ébullition en donnant encore de l'urée, du gaz carbonique et du carbonate de baryum. Enfin le sel chauffé seul se décomposa facilement en gaz carbonique, ammoniacque et cyanate de baryum.

Cette production d'urée et de gaz carbonique à la place de l'acide allophanique dans les essais d'isolement conduisit Gerhardt à attribuer à cet acide la formule :



Et la réaction de l'acide cyanique sur un alcool pour donner un allophanate est représentée par l'équation :



Cette formule se trouva confirmée par l'action de l'ammoniacque sur les allophanates, en tubes scellés, qui donne du biuret et l'alcool.

La saponification des allophanates, qui nécessite l'emploi d'une base alcaline ou alcalino-terreuse avec les primaires et les secondaires, se produit sous l'action de l'eau bouillante seule pour les allophanates d'alcools tertiaires et de phénols, et donne toujours les mêmes pro-

duits de décomposition : urée, gaz carbonique, l'alcool ou le phénol étant régénérés.

Parmi les réactions effectuées sur les allophanates, l'action de la chaleur n'a pas retenu fréquemment les auteurs qui ont étudié ces corps, ou bien elle n'a été observée qu'accessoirement à l'occasion de la détermination des points de fusion, aussi les renseignements fournis à ce sujet manquent-ils souvent de précision.

C'est encore à Liebig et Wöhler qu'on doit la description la plus nette d'une décomposition de l'allophanate d'éthyle par la chaleur : en chauffant celui-ci dans une cornue, ils obtinrent un résidu d'acide cyanurique et un distillat constitué par l'alcool accompagné d'un peu d'acide cyanique et d'allophanate. Ils notèrent que la décomposition était presque complète, le poids d'acide cyanurique recueilli étant voisin du poids théorique, et cette expérience leur confirma les données de l'analyse de l'allophanate.

Parmi les allophanates se décomposant de la même manière on trouve signalés ceux d'alcool isoamylique (1), d'eugénol (2).

D'autres fournissent de l'acide cyanique et l'alcool : alcool benzylique (3), glycolate d'éthyle (3), acide glycolique (3), lactate d'éthyle (3), acide lactique (3).

Enfin une dernière catégorie ne renfermant que deux polyalcools, le glycol (2) et la glycérine (2), donne de

(1) SCHLIEPER. *Liebig Ann.*, LIX, 23.

(2) BAEYER. *Liebig Ann.*, CXIV, 456.

(3) TRAUBE. *Berichte*. Tome XXII, p. 1572.

l'acide carbonique et de l'ammoniaque et un produit indéterminé d'altération de l'alcool.

Les modes de décomposition fournis par ces exemples méritaient d'être examinés de plus près, pour vérifier si ces trois possibilités s'appliquaient à des classes bien déterminées d'allophanates, et voir dans quelle mesure la manière d'être de ces corps vis-à-vis de la chaleur permettrait de les différencier les uns des autres.

La classe de l'allophanate pouvait aussi, dans une réaction de ce genre, exercer une influence moindre que la température même, quant à la nature des produits de décomposition. Le groupement cyanique CONH présente en effet diverses formes, dont chacune possède sa zone de stabilité entre des limites de température assez peu définies, pour qu'une opération, conduite au voisinage d'un de ces états d'équilibre, pût fournir plusieurs corps cyaniques.

La liste déjà longue des allophanates connus offrait dans chaque série d'alcools une matière suffisante à ce travail, et, au besoin, la généralité de la méthode de préparation des allophanates permettait d'en augmenter le nombre à coup sûr.

M. le Professeur Béhal, à qui revient l'idée d'avoir développé l'étude des allophanates, leur permettant ainsi d'occuper en chimie la place qu'ils méritent, me suggéra d'entreprendre ces recherches pour élargir nos connaissances sur leur décomposition.

Je suivrai pour l'exposition de mes résultats, l'ordre ci après :

Chapitre premier. — Préparation des éthers allophaniques.

Action de l'acide cyanique sur les uré-
thanes, et des alcools sur les allopha-
nates.

Décomposition par la chaleur.

Chapitre II. — Ethers allophaniques d'alcools de la série
acyclique.

§ 1. Alcools primaires.

§ 2. Alcools secondaires.

§ 3. Alcools tertiaires.

§ 4. Alcools à fonction éthylénique.

§ 5. Alcools terpéniques.

Chapitre III. — Ethers allophaniques d'alcools de la série
cyclique.

§ 1. Arylalcools.

§ 2. Alcools cycliques.

§ 3. Alcool hétérocyclique.

Chapitre IV. — § 1. Ethers allophaniques d'alcools à fonction
halogénée ou éther-sel.

§ 2. Ethers allophaniques de phénols.

Conclusions.

Avant d'aborder l'exposé de cette thèse, je tiens à
exprimer à M. le Professeur Béhal mes sentiments de
vive gratitude pour l'accueil si bienveillant que j'ai
trouvé auprès de lui, et pour les conseils éclairés dont
il m'a entouré.

Que ce Maître veuille bien recevoir ici le témoignage
de ma respectueuse et profonde reconnaissance.

Je prie également M. le Professeur agrégé Sommelet
d'agréer tous mes remerciements pour l'intérêt qu'il m'a
porté pendant la durée de mon travail.

Je remercie M. le Professeur Delépine d'avoir bien
voulu faire partie du jury de cette thèse.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ÉTHERS ALLOPHANQUES

On utilise l'action sur les alcools de l'acide cyanique gazeux provenant de la dépolymérisation par la chaleur de l'acide cyanurique, qui a été préparé par le procédé Béhal (1).

On dispose dans une grille à combustion un tube de verre de 12 mm. de diamètre intérieur rempli d'acide cyanurique sur les deux tiers postérieurs, le tiers antérieur restant vide ; le tube est traversé par un courant très lent de gaz carbonique et les produits gazeux arrivent par un tube à dégagement large et court au fond de l'alcool étudié, à la température ordinaire.

On chauffe le tube au rouge sombre progressivement d'avant en arrière, en ne commençant à décomposer l'acide cyanurique que lorsque la chambre antérieure est portée à la température voulue.

(1) *Bull. Soc. Chim.* XIII, 1086, XV, 149.

Les premières portions d'acide cyanique traversent l'alcool sans réagir, puis celui-ci s'échauffe et avant la fin de l'opération, se prend en masse ; on peut retarder ce moment en faisant passer plus rapidement l'acide cyanique. La réaction devenant plus vive élève la température du mélange et permet à l'allophanate de se dissoudre dans l'excès d'alcool chaud. En utilisant une quantité suffisante d'acide cyanique on obtient toujours la solidification du mélange qui oblige à arrêter l'opération bien qu'une notable partie de l'alcool ne soit pas transformée en allophanate.

Le produit brut dégage une forte odeur cyanique qui disparaît au bout d'un jour. On le broie alors dans un mortier avec de l'éther anhydre qui dissout l'alcool n'ayant pas réagi et l'uréthane qui a pu prendre naissance. On essore et on lave le produit solide à l'éther jusqu'à ce que celui-ci ne laisse plus de résidu sensible à l'évaporation.

L'allophanate impur, souillé par un peu d'acide cyanurique est séché et dissous dans l'alcool absolu bouillant qu'on filtre à chaud : L'allophanate cristallise par refroidissement. Une nouvelle purification est le plus souvent inutile, le point de fusion ne variant pas après plusieurs cristallisations.

La plupart des allophanates étudiés dans ce travail étaient connus ; pour chacun des nouveaux j'ai déterminé le point de fusion, la solubilité dans l'alcool et l'éther absolus, et utilisé pour leur analyse un simple dosage d'azote.

Etant données les différences, parfois très sensibles,

qu'ils présentent entre eux, j'ai indiqué le point de fusion instantanée au bloc Maquenne ainsi que le point de fusion trouvé en tube capillaire, ce dernier ayant subi la correction relative à la portion de la colonne thermométrique ne plongeant pas dans le bain d'acide sulfurique.

Les solubilités ont été déterminées par pesée du résidu d'évaporation de 10 cc. des solutions obtenues en maintenant pendant deux jours à la température du laboratoire, un excès d'allophanate en présence du solvant étudié.

Les dosages d'azote ont été effectués par la méthode de Kjeldahl, avec emploi du mercure pour faciliter l'attaque et précipitation ultérieure par l'hypophosphite de soude. L'appareil de distillation de l'ammoniacque était celui de Billy et l'indicateur utilisé la sulfoalizarine. L'appareil fonctionnant à blanc n'indiquait aucune correction à faire.

J'ai mentionné pour tous les allophanates préparés, le rendement moyen de plusieurs opérations, en produit pur. Il est fonction des proportions d'alcool et d'acide cyanurique mises en œuvre, et pour un même rapport alcool-acide, il diminue lorsqu'on emploie plus de 10 gr. d'alcool. Aussi les rendements mentionnés doivent-ils s'entendre pour des opérations comportant toutes 10 gr. d'alcool et une quantité d'acide cyanurique en excès de moitié sur la théorie. Pour les alcools à poids moléculaire élevé, il n'a même jamais été employé moins de 10 gr. d'acide cyanurique, ce qui

représente pour certains cas le double de la quantité théorique.

Dans ces conditions, les rendements en allophanate dépassent rarement 30 0/0 de la théorie, mais on peut récupérer l'alcool n'ayant pas réagi, en traitant le produit brut à l'éther, et utiliser de nouveau cet alcool pour la préparation de l'allophanate.

ACTION DE L'ACIDE CYANIQUE SUR LES URÉTHANES ET DES ALCOOKS SUR LES ALLOPHANATES

Je me suis proposé, guidé par les travaux d'Hofmann et de M. Béhal, de contrôler par quelques exemples les expériences sur lesquelles s'appuyaient les théories de formation des allophanates.

Dans l'action de l'acide cyanique sur un alcool, trois alternatives peuvent se produire :

1° L'uréthane est de formation primaire, l'allophanate de formation secondaire, il dérive de l'action de l'acide cyanique sur l'uréthane : c'est la théorie d'Hofmann ;

2° L'uréthane et l'allophanate sont tous deux de formation primaire ;

3° L'allophanate est de formation primaire, l'uréthane de formation secondaire, elle prend naissance par action de l'alcool sur l'allophanate.

Ceci revenait à vérifier l'action de l'acide cyanique sur les uréthanes, et des alcools sur les allophanates.

L'hypothèse d'Hofmann n'avait pu résister à

l'épreuve des faits et M. Béhal en avait fait justice en montrant que, exception faite pour l'uréthane d'éthyle invoquée par Hofmann, une uréthane pure soumise à l'action de l'acide cyanique ne se transformait pas en allophanate.

J'ai opéré avec quelques uréthanes et n'ai pu d'ailleurs mettre en évidence la production d'allophanate. Les exemples furent choisis parmi des séries différentes : uréthanes de butyle normal primaire, d'hexanyle, de benzyle, de méthylcyclohexanyle.

5 gr. de ces uréthanes sont maintenus en fusion au bain-marie et on y fait arriver l'acide cyanique fourni par 10 gr. d'acide cyanurique, soit un grand excès sur la quantité théorique. Le produit de réaction, traité par l'éther qui dissout l'uréthane, abandonne un résidu insoluble qui ne contient pas trace d'allophanate. Il est infusible et dégage à haute température de l'acide cyanique. Ce n'est qu'un polymère de cet acide : cyamélide ou acide cyanurique.

La conclusion qui s'impose est que l'allophanate n'est pas un produit de formation secondaire.

En ce qui concerne la transformation des allophanates en uréthanes sous l'influence des alcools, dont deux cas sont décrits (allophanates isoamylique et benzylique), une vérification était utile car une telle réaction pouvait servir à interpréter les résultats de la décomposition des allophanates par la chaleur, comme on le verra plus loin.

Pour éviter de confondre cette réaction avec la décomposition de l'allophanate par la chaleur seule, j'ai opéré

avec des allophanates dont la décomposition ne commence que vers 200°.

J'ai chauffé pendant 4 h. au bain d'huile à 165-170° trois grammes d'allophanate d'heptyle primaire normal avec la même quantité d'alcool heptylique.

Le mélange a été repris par 30 cc. d'éther et a abandonné son allophanate qui a été essoré. Le liquide distillé n'a laissé qu'un faible résidu d'allophanate sans trace d'uréthane.

La même expérience a été faite avec le cyclohexanol et son allophanate; l'opération a duré également 4 h. à 165-170° et ici encore l'allophanate n'a pas été altéré.

Un essai avec l'allophanate de géranyle, moins concluant en raison des difficultés d'isolement de l'uréthane, sera mentionné à propos du géraniol.

Enfin pour l'allophanate de benzyle, il est exact que les choses se passent autrement et j'ai pu vérifier qu'un chauffage à 150° pendant 4 h. de 5 gr. d'allophanate et de 5 gr. d'alcool, donnait lieu à la formation d'uréthane, sans que la réaction fût du reste complète, une partie de l'allophanate restant inattaquée. Si cet alcool fait exception à la règle il faut noter qu'il est le premier terme d'une série, et peut avoir des propriétés spéciales.

Il n'est donc pas possible d'établir une règle générale pour cette réaction, et il faudrait examiner chaque cas en particulier. Mais, pour les conséquences qu'on aurait pu en tirer dans ce travail, il suffit de retenir que peu d'allophanates réagissent sur les alcools correspondants pour donner des uréthanes, et que, dans ce cas, un contact prolongé des deux corps est indispensable.

La température exigée est telle que, dans la préparation des allophanates, il est peu probable que l'alcool puisse donner de l'uréthane aux dépens de l'allophanate.

Au point de vue de la formation des uréthanes et des allophanates, on doit tirer des faits observés cette conclusion : ni l'uréthane, ni l'allophanate ne sont des produits de formation secondaire ; ils prennent donc naissance simultanément dans l'action de l'acide cyanique sur les alcools, et ne sont pas capables, dans les conditions où l'on opère, de fixer ou de perdre les éléments de l'acide cyanique.

DÉCOMPOSITION PAR LA CHALEUR

Le but de ces recherches était de provoquer la décomposition des allophanates à aussi basse température que possible pour éviter les réactions secondaires qu'un chauffage prolongé pouvait faire subir aux produits obtenus, et d'évaluer le plus exactement les proportions de ces derniers.

Ces expériences ont démontré la généralité des observations de Liebig et Wöhler sur l'allophanate d'éthyle, qui se décompose presque totalement en acide cyanurique et alcool, avec formation d'un peu d'acide cyanique réagissant de nouveau sur l'alcool.

Les premiers essais montrèrent que la décomposition se faisait plus régulièrement, et avec un meilleur rende-

ment, en employant des quantités d'allophanate ne dépassant pas 30 grammes.

En pratique, les opérations ont porté le plus souvent sur une quantité d'allophanate telle, que sa décomposition totale fournit 10 grammes d'alcool.

Le mode opératoire est le suivant : on introduit l'allophanate dans un ballon de 50 cc. à tubulure latérale courte s'engageant dans un réfrigérant de 30 centimètres de long. Comme il est souvent nécessaire de chauffer rapidement cette partie de l'appareil pour fondre les produits solides qui s'y déposent, ce réfrigérant, exception faite pour les alcools bouillant au-dessous de 100°, n'est pas entouré d'un manchon d'eau. La lenteur de la distillation, qui dure plus d'une heure pour recueillir 10 gr. environ de liquide permet une réfrigération complète dans ces conditions.

Le distillat est reçu dans un ballon ou dans une fiole de Büchner qu'on met en communication avec une trompe à eau lorsque la température à laquelle se fait la décomposition n'atteint pas le point d'ébullition de l'alcool cherché. Les basses pressions sont réalisées en reliant directement l'appareil à la trompe, et on intercale, pour des dépressions faibles, une éprouvette remplie de mercure sur une hauteur de 35 centimètres. Elle communique avec l'atmosphère par un tube de verre qu'on fait pénétrer dans le mercure de la hauteur voulue pour obtenir des pressions allant de la normale à 400 millimètres.

Le chauffage se fait au bain d'huile : l'allophanate se sublime partiellement au-dessous de son point de fu-

sion, puis fond et 20° plus haut, en moyenne, la décomposition commence bientôt par le dépôt d'un solide, qui va en augmentant, tandis que l'alcool distille lentement pendant une à deux heures. Il entraîne un produit solide plus abondant à mesure que la distillation se ralentit ; lorsqu'elle est terminée depuis une demi-heure, on arrête l'opération et on pèse chacune des parties de l'appareil, ballon, réfrigérant, fiole de Büchner, qui ont été tarées au préalable.

Le poids du résidu du ballon de décomposition représente l'acide cyanurique brut, et l'augmentation de poids du réfrigérant et de la fiole de Büchner est fournie par l'alcool impur.

La somme de ces quantités, retranchée du poids d'allophanate mis en œuvre, donne les pertes en produits volatils : elles dépassent rarement 2 o/o de l'allophanate employé.

TITRAGE DE L'ACIDE CYANURIQUE. — L'acide cyanurique impur est détaché du ballon, pulvérisé et son dosage effectué par une méthode acidimétrique indiquée par Lemoult (1) comme donnant des résultats suffisamment exacts : Dans la neutralisation de l'acide par la soude en présence de phénolphthaléine, le virage au rouge a lieu après la formation du sel monosodique.

Le virage manque en effet de netteté et débute par une teinte rose très pâle. Des essais pratiqués sur de l'acide cyanurique pur, provenant de la décomposition

(1) *Annales de chimie et de physique*, tome XVI, page 374.

du cyanurate d'ammoniaque par l'acide azotique et purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, puis séché jusqu'à poids constant, ont montré qu'en s'arrêtant à cette teinte, on arrive à un résultat trop faible de 1 à 2 o/o. En ajoutant 2 ou 3 gouttes de soude normale on accentue la teinte qui n'est guère augmentée par les additions ultérieures. On peut ainsi doser l'acide cyanurique à 1 o/o près.

On pèse 1 gr. 29 d'acide brut, soit le centième du poids moléculaire, on le dissout dans 50 cc. d'eau bouillante et on titre aussitôt par la soude normale. Une simple lecture du nombre de dixièmes de centimètres cubes utilisés pour la neutralisation indique le pourcentage d'acide pur. Son produit par le poids d'acide cyanurique brut donne la quantité d'acide pur obtenue dans la réaction de décomposition.

Le titrage en retour de l'acide cyanurique par un excès de soude normale et neutralisation de cet excès par l'acide sulfurique normal donne les mêmes résultats.

La bromothymol sulfonephtaléine, employée concurremment avec la phénolphtaléine, ne présente pas d'avantages.

ISOLEMENT DE L'URÉTHANE ET DE L'ALLOPHANATE. — Le distillat, en partie solidifié, dégage souvent une forte odeur cyanique qui disparaît au bout de 24 heures. On le décante alors sur un petit disque perforé et on essore le produit solide en recueillant le liquide dans un ballon à distiller où se fera la rectification ; on rince avec un peu d'éther qui ne dis-

sout que l'uréthane et on peut vérifier par le point de fusion que le solide ainsi séparé est de l'allophanate pur.

La rectification de l'alcool s'opère à la pression ordinaire quand elle peut se faire à une température inférieure à celle de décomposition de l'allophanate, sinon on a recours à une distillation dans le vide. La presque totalité de l'alcool passe au point normal d'ébullition, et avec les dernières portions, celui-ci s'élève en même temps que s'entraînerait l'uréthane. On interrompt la distillation avant et le résidu qui se solidifie à froid est repris par 10 cc. d'alcool absolu bouillant, on décante dans un petit ballon et on rince avec 5 cc. d'alcool. Le ballon est surmonté du réfrigérant qui a servi dans la réaction de décomposition et contient toujours un peu de produit solide. On porte à l'ébullition et les vapeurs d'alcool bouillant dissolvent le contenu du réfrigérant et l'entraînent dans le ballon.

A froid, l'allophanate cristallise, on l'essore sur le disque qui en contient déjà, on lave avec quelques gouttes d'alcool et après dessiccation on le pèse.

La solution alcoolique renferme l'uréthane et un peu d'alcool de décomposition. En général ce dernier peut être évaporé à l'étuve à température convenable et abandonne un résidu d'uréthane. Dans certains cas, particulièrement pour les alcools cycliques dont le point d'ébullition est élevé, leurs uréthanes étant complètement insolubles dans l'eau froide et solubles dans 50 à 100 parties d'eau bouillante, on les a fait cristalliser de cette façon.

Le poids trouvé pour l'uréthane est diminué d'une quantité qui correspond à la solubilité de l'allophanate dans les 15 cc. d'alcool employés pour sa cristallisation.

Inversement on l'ajoute à l'allophanate.

La différence de la somme uréthane-allophanate avec le poids d'alcool brut donne l'alcool pur.

L'allophanate isolé est toujours très pur comme on s'en assure par le point de fusion. Pour l'uréthane la fusion est moins nette, surtout lorsqu'on n'en obtient que de petites quantités.

MÉCANISME DE LA RÉACTION DE DÉCOMPOSITION. — La production d'acide cyanurique à partir d'un allophanate concorde avec ce que l'on sait des modifications des diverses formes du groupement cyanique C O N H . L'alcool devenant libre, ce groupement cyanique se trouve sous la forme dicyanique.

C'est là un terme de passage très instable vers un état de polymérisation plus grande, qui a toujours tendance à se produire, car la transformation de C O N H en ses polymères est exothermique.

L'acide cyanique gazeux possède deux polymères différents : au-dessous de 150° il se transforme en cyamélide, au-dessus il donne de l'acide cyanurique. Si la même limite existe pour l'acide dicyanique, on s'explique que, les décompositions ayant toujours lieu au-dessus de 150° , on n'obtienne que de l'acide cyanurique comme polymère.

La présence parmi les produits de décomposition d'un peu d'acide cyanique est la conséquence de la tempéra-

ture à laquelle on opère : les polymères de cet acide sont dissociés par la chaleur en leur terme le plus simple ; pour la cyamélide et l'acide cyanurique la température du rouge sombre est nécessaire, mais il est admissible qu'une forme moins condensée comme l'acide dicyanique, puisse commencer à se dissocier à une température moindre, telle que celle de 200° autour de laquelle on opère généralement.

Quelques essais sur un même allophanate, celui de butyle normal, ont permis de saisir l'influence de la température sur cette formation d'acide cyanique ; tandis que les décompositions à 180° ne donnaient pas trace de ce gaz à odeur très vive et caractéristique, à 210° il s'en dégageait de façon sensible à l'odorat, quoique très faible pondéralement.

Ces températures dépendent beaucoup de la nature de l'allophanate, car les exemples ne manquent pas où à la température de 180° la formation d'acide cyanique est possible.

Le dégagement d'acide cyanique permettrait d'expliquer très simplement la présence d'un peu d'uréthane et d'allophanate dans les produits de distillation, par action sur l'alcool.

Cette recombinaison doit avoir d'autant plus tendance à se faire immédiatement que l'alcool et l'acide sont à l'état de vapeurs et que leur mélange facilite la réaction. Par contre il est peu probable que cette action se continue en dehors du ballon même où se fait la décomposition : l'alcool distille lentement, il est déjà condensé à son arrivée dans le réfrigérant, presque à la tempéra-

ture extérieure ; il n'y a pas, comme dans la préparation des allophanates, où on fait traverser l'alcool par un courant de gaz cyanique, contact intime entre ces deux corps.

On observe que le passage des produits solides avec l'alcool est peu abondant tant que celui-ci distille régulièrement, ce n'est qu'à la fin de l'opération qu'il augmente : si l'uréthane a pris naissance dans le ballon de décomposition par action de l'alcool et de l'acide cyanique à l'état de vapeurs, elle a pu s'y condenser et s'y accumuler jusqu'à ce qu'elle distille avec les dernières portions d'alcool.

Il est douteux que les proportions relatives d'allophanate et d'uréthane trouvées dans le distillat soient les mêmes que celles qui ont été engendrées par l'action de l'acide cyanique, car l'uréthane s'entraîne plus facilement que l'allophanate ; et on expliquerait ainsi la prédominance d'uréthane qu'on note dans certaines décompositions.

Cette action de l'acide cyanique peut être invoquée dans la plupart des cas, puisqu'on le trouve en excès sensible à l'odorat. Parfois cependant il fait défaut, sans que l'allophanate et l'uréthane manquent. Il faut alors admettre qu'il a été entièrement fixé, dès sa mise en liberté, par l'alcool à l'état de vapeur.

Les autres explications n'auraient pas une base aussi solide que l'action de l'acide cyanique sur l'alcool : l'alcool s'éliminant au fur et à mesure de sa formation, n'a pas le temps de réagir sur l'allophanate pour donner

de l'uréthane, même dans les cas où cette réaction est possible, et on a vu qu'elle ne l'est pas toujours.

Une dernière hypothèse, qui n'est appuyée par aucun fait, permettrait d'attribuer à l'uréthane une autre origine : la décomposition de l'allophanate se ferait pour une part en acide cyanique et uréthane ; mais la réaction principale qui libère l'acide dicyanique et l'alcool, justifie suffisamment la présence d'acide cyanique et d'uréthane pour rendre douteuse l'existence d'une réaction accessoire semblable.

Pour chaque décomposition, je donne : 1° le poids d'acide cyanurique brut, constituant le résidu de la réaction ; 2° le poids d'alcool brut provenant de la pesée du réfrigérant et de la fiole de Büchner ; 3° les pertes par volatilisation, dont j'indique le rapport au poids d'allophanate employé.

Déduits du titrage de l'acide cyanurique brut, et de l'isolement de l'uréthane et de l'allophanate, je note ensuite les poids d'acide pur, d'alcool pur, d'allophanate et d'uréthane.

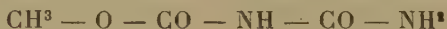
J'établis le rapport de ces poids à la quantité d'allophanate mise en œuvre, et pour l'acide cyanurique et l'alcool, le rendement de la réaction.

CHAPITRE II

ÉTHERS ALLOPHANIQUE D'ALCOOLS DE LA SÉRIE CYCLIQUE

§ 1. — ALCOOLS PRIMAIRES

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE



Dans la préparation de cet allophanate, la chaleur dégagée par la réaction fait entrer l'alcool en ébullition et l'allophanate cristallisant immédiatement obstrue le tube adducteur d'acide cyanique et oblige à arrêter l'opération avant d'avoir employé tout l'acide cyanurique.

Pour parer à cet inconvénient, j'ai essayé de diluer l'alcool dans le benzène anhydre, mais le rendement s'en trouve très diminué.

Cet allophanate se dissout beaucoup plus difficilement que ses homologues : il nécessite l'emploi de 50 fois son poids d'alcool éthylique ou méthylique à l'ébullition. Il fond à 208°.

DÉCOMPOSITION. — Elle s'effectue à 210-220° et dure 3 h. pour 36 gr. 87 d'allophanate, correspondant à 10 gr. d'alcool.

Elle donne comme produit accessoire du gaz ammoniac, indice d'une hydratation de l'acide cyanique qui n'a pu s'effectuer qu'aux dépens de l'allophanate, celui-ci et l'appareil étant parfaitement secs. La quantité d'ammoniaque ainsi obtenue est négligeable, car en recueillant le distillat dans un tube de Will et Warentrapp contenant de l'acide sulfurique normal, celui-ci n'a retenu que quelques centigrammes d'alcali.

La décomposition a donné :

Acide brut	26.95
Alcool brut	9.21
Pertes.....	0.71

soit 1.94 % de l'allophanate.

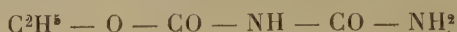
Titrage de l'acide : 94 %.

	Obtenu	Rapport au poids d'allophanate employé	Rendement
Acide pur	25.33	68.46 %	94.3 %
Alcool pur	9.21	24.9 »	92.1 »

L'alcool ne laisse pas de résidu à la distillation : il ne contient ni allophanate ni uréthane.

L'alcool obtenu a un point d'ébullition de 64-65°, sa densité est $D \frac{16}{4} = 0.793$.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE



On rencontre dans sa préparation les mêmes difficultés qu'avec l'allophanate de méthyle relativement à la volatilisation de l'alcool et l'obstruction du tube adducteur d'acide cyanique.

Cet allophanate est soluble dans 20 parties d'alcool bouillant et fond à 192°.

DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 28 gr. 74 d'allophanate à 200-210° pendant 3 h.

Acide brut.....	17.82
Alcool brut.....	10.42
Pertes	0.50

soit 1,7 %.

Titrage de l'acide : 98 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur ..	17.46	60.83 %	93.1 %
Alcool pur..	9.465	32.28 »	94.65 »
Allophanate.	0.955	3.32 »	

L'alcool de cristallisation de l'allophanate n'a pas laissé à l'évaporation de résidu supérieur à la solubilité de l'allophanate dans l'alcool froid : Il n'y a donc pas d'uréthane.

L'alcool rectifié a un point d'ébullition de 78-78,5 et une densité $D \frac{16}{4} = 0.791$.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU PROPANOL₁



Avec 60 gr. d'alcool on a obtenu 46 gr. d'allophanate fondant à 175,5. Le rendement est de 32 %.

DÉCOMPOSITION. — Elle a porté sur 24 gr. 36 à 195-205 pendant 3 h.

Acide brut.....	13.75
Alcool brut.....	10.25
Pertes	0.36

soit 1.47 %.

Titrage de l'acide : 98 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	13.47	55.29 %	94 %
Alcool pur ...	9.415	37.41 »	94.15 »
Allophanate ..	0.915	3.75 »	
Uréthane.....	0.22	0.90 »	

L'alcool isolé bout à 96-98°, sa densité est $D \frac{15}{4} = 0.805$.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU BUTANOL₁



On a obtenu avec 76 gr. d'alcool 42 gr. d'allophanate, fondant à 150°. Le rendement est de 28 %.

DÉCOMPOSITION. — On a décomposé 21 gr. 6 d'allophanate à 185-190° pendant 3 h.

Acide brut.....	11.38
Alcool brut.....	9.875
Pertes	0.345

soit 1.59 %.

Titration de l'acide : 95 %.

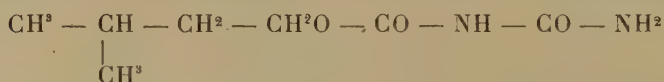
	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	10.81	41.85 %	93.1 %
Alcool pur	9.04	50.04 »	90.4 »
Allophanate	0.565	2.61 »	
Uréthane	0.27	1.24 »	

L'alcool bout à 116-118°, sa densité est $D \frac{17}{4} = 0.811$.

Si on ne dépasse pas la température de 175° dans cette décomposition, on doit attendre pendant 7 h. la fin de la réaction et on perçoit une odeur ammoniacale : lorsqu'on cherche à doser cet alcali dans le distillat avec le même dispositif que pour l'allophanate de méthyle, on constate que ses proportions sont négligeables.

A 190-200°, l'alcool butylique obtenu n'a aucune odeur étrangère ; à 210-220° il sent fortement l'acide cyanique.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU MÉTHYL₂ CUTANOL₄



60 gr. d'alcool ont fourni 32 gr. d'allophanate fondant à 150°. Le rendement est de 27 %.

DÉCOMPOSITION. — Elle a porté sur 19 gr. 7, chauffés à 190° pendant 3 h.

Acide brut	9.24
Alcool brut	10.15
Pertes	0.31

soit 1.57 %.

Titrage de l'acide : 98 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	9.05	45.93 %	93.3 %
Alcool pur	9.45	47.86 »	94.5 »
Allophanate	0.465	2.36 »	
Uréthane	0.235	1.19 »	

L'alcool recueilli bout à 129-131°, sa densité est :

$$D \frac{16}{4} = 0.815$$

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE L'HEPTANOL₁



Cet allophanate se forme avec un rendement de 25 %, 50 gr. d'alcool ayant donné 22 gr. d'allophanate. Il fond à 160°.

DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 17 gr. 41 à 195° pendant 4 h. et sous une pression de 450^{mm}.

Acide brut	6.925
Alcool brut	10.26
Pertes	0.225

soit 1,3 %.

Titrage de l'acide 97.5 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	6.75	38.79 %	91.1 %
Alcool pur	9.285	53.35 »	92.85 »
Allophanate	0.825	4.74 »	

L'uréthane n'a pas été isolée, sa séparation d'avec l'al-

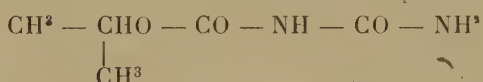
cool heptylique n'ayant pu se faire, en raison du point d'ébullition élevé de cet alcool.

L'alcool obtenu bout à 173-176°. Sa densité est :

$$D \frac{14}{4} = 0.825.$$

2. — ALCOOLS SECONDAIRES

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU PROPANOL₂



On a obtenu 41 gr. d'allophanate fondant à 180° avec 60 gr. d'alcool. Le rendement est de 28 %.

DÉCOMPOSITION. — La décomposition présente chez les allophanates d'alcools secondaires les mêmes caractères que précédemment, on note seulement dans certains cas une prédominance de l'uréthane sur l'allophanate dans le distillat.

La décomposition de 24 gr. 33 de cet allophanate a duré 2 h. à 190-200°.

Acide brut.....	13.29
Alcool brut	10.54
Pertes.....	0.50

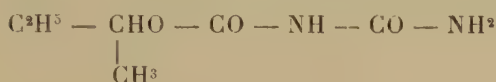
soit 2.08 %.

Titrage de l'acide : 96.5 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	42.82	52.75 %	89.6 %
Alcool pur	9.19	37.81 »	91.9 »
Allophanate	0.545	2.24 »	
Uréthane	0.49	2.01 »	

L'alcool rectifié bout à 83°. Sa densité est $D \frac{16}{4} = 0.789$.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU BUTANOL₂



L'alcool a été préparé en condensant le bromure d'éthylmagnésium avec l'aldéhyde éthylique, et recueilli à 99-100°. Sa densité était $D \frac{16}{4} = 0.8055$.

45 gr. d'alcool ont donné 24 gr. 5 d'allophanate qui fond à 159°5. Le rendement est de 28.3 %.

DÉCOMPOSITION. — Elle a été faite sur 21 gr. 6 à 180-190° pendant 2 h. 1/2.

Acide brut	11.26
Alcool brut	10.05
Pertes	0.29

soit 1.34 %.

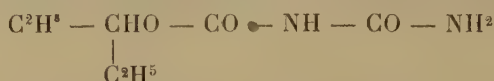
Titrage de l'acide : 98 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	11.03	51.06 %	95 %
Alcool pur	9.415	43.58 »	94.15 »
Allophanate	0.425	1.97 »	
Uréthane	0.21	0.99 »	

L'alcool obtenu bout à 98-101°. Sa densité est :

$$D \frac{15}{4} = 0.8065.$$

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU PENTANOL₃



L'alcool provient de la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec le formiate d'éthyle. On l'a recueilli à 114-116°, sa densité était $D \frac{15}{4} = 0.827$.

70 gr. d'alcool ont donné 28 gr. 5 d'allophanate, de point de fusion 179°5. Le rendement est de 16 %.

DÉCOMPOSITION. — On a opéré sur 19 gr. 77 à 200-210° pendant 3 h.

Acide brut.....	9.585
Alcool brut.....	9.90
Pertes.....	0.285

soit 1.44 %.

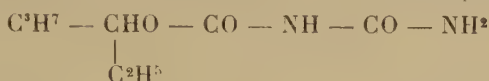
Titrage de l'acide : 97 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur.....	9.3	46.96 %	95 %
Alcool pur.....	8.99	45.40 »	89,9 »
Allophanate.....	0.16	0.88 »	
Uréthane.....	0.75	3.77 »	

L'alcool obtenu bout à 114-117°, sa densité est :

$$D \frac{16}{4} = 0.8257.$$

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE L'HEXANOL₃



L'alcool a été préparé à partir du bromure de N-Propylmagnésium et du Propanal. Il bout à 134-136° et a pour densité $D \frac{17}{4} = 0.8205$.

60 gr. d'alcool ont donné 19 gr. d'allophanate, par cristallisation dans 10 parties d'alcool absolu bouillant. Le rendement est de 17 %.

Point de fusion... 190° (au bloc Maquenne), 185.5 (corrigé)

Solubilité à 18°... Éther : 0.625 %

— Alcool : 1.195 »

Dosage d'azote... Substance : 0.1351

— SO⁴H² (1.01 normal) : 5°c = 5.05 n

— NaOH (0.216 normal) : 16°c = 3.63 n

Azote %..... Calculé : 14.89

— Trouvé : 14.76

DÉCOMPOSITION. — On l'a effectuée sur 15 gr. 50 à 215-220° pendant 4 h.

Acide brut.....	7.55
Alcool brut.....	7.765
Pertes	0.205

soit 1.32 %.

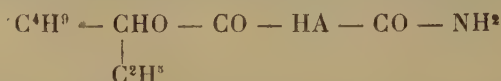
Titrage de l'acide : 85 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	6.417	41.40 %	90.5 %
Alcool pur	7.33	47.29 »	87.2 »
Allophanate	0.18	1.16 »	
Uréthane.....	0.255	1.64 »	

L'alcool obtenu bout à 134-137°, sa densité est :

$$D \frac{16}{4} = 0.821.$$

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE L'HEPTANOL₃



L'alcool a été préparé par action du bromure de N-Bu-tylmagnésium sur le N-Propanol. Il est recueilli à 155-157°, sa densité est $D \frac{15}{4} = 0.8265$.

80 gr. d'alcool ont donné 22 gr. d'allophanate, après cristallisation dans 10 parties d'alcool absolu bouillant. Le rendement est de 16 %.

Point de fusion..	191 (bloc Maquenne), 187 (corrigé)
Solubilité à 15°..	Ether : 0.315 %
—	Alcool : 0.578 »
Dosage d'Azote..	Substance : 0.1986
—	SO ⁴ H ² (1.01 normal) 5 ^{cc} = 5.05 n
—	NaOH (0.216 normal) 14 ^{cc} 3 = 3.09 n
Azote %	Calculé : 13.86
—	Trouvé : 13.82

DÉCOMPOSITION.— On a décomposé 17 gr. 43 à 200-210° pendant 3 h. sous une pression de 400^{mm}.

Acide brut.....	8.225
Alcool brut.....	8.860
Pertes	0.345

soit 1.98 %.

Titration de l'acide : 84 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	6.66	38.27 %	89.9 %
Alcool pur	8.625	49.56 »	86.25 »
Allophanate	0.11	0.63 »	
Uréthane	0.125	0.71 »	

L'alcool obtenu bout à 154-158°, sa densité est :

$$D \frac{16}{4} = 0.826$$

§ 3 — ALCOOLS TERTIAIRES

Les alcools tertiaires, aux dépens desquels les déshydratants enlèvent aisément les éléments de l'eau, avec formation des carbures éthyléniques, conservent à l'état d'éthers allophaniques la même propriété, le reste cyanique de la molécule faisant dans ce cas l'office de déshydratant.

Aussi l'action de la chaleur sur ces allophanates fournit-elle principalement un carbure éthylénique ; l'eau prise à l'alcool reste fixée sur le radical cyanique pour donner l'acide allophanique instable, qui se décompose immédiatement en gaz carbonique et urée, ainsi qu'il le fait chaque fois qu'on cherche à l'isoler de ses combinaisons.

La faible stabilité des allophanates tertiaires vis-à-vis de la chaleur s'observe déjà lorsqu'on prend leur point

de fusion : si celui-ci est supérieur à 150° , la fusion s'accompagne pour une élévation de quelques degrés d'une décomposition avec dégagement de produits gazeux. On est donc assuré d'effectuer ces décompositions à température aussi basse que possible et dans le moindre temps : en fait, pour une même quantité d'allophanate, la décomposition qui exige plusieurs heures avec les primaires et les secondaires, est terminée en une demi-heure chez les tertiaires.

L'urée qui prend naissance dans cette réaction échappera ainsi à une destruction trop avancée, qu'on ne peut pourtant éviter entièrement.

Même dans ce cas des alcool tertiaires, la déshydratation de l'alcool n'est pas totale, et la réaction s'effectue pour une part, du dixième environ, comme pour les allophanates primaires, avec production d'alcool et d'acide cyanurique. Le premier distille avec le carbure, sur le poids duquel on ne pourra plus se baser pour déterminer le rendement de la réaction, et l'acide cyanurique en présence d'urée ou de biuret donnera des combinaisons qui ne permettront plus de doser d'une manière simple l'urée et l'acide cyanurique séparément.

Le gaz carbonique lui-même ne pourra pas être dosé avec précision puisque le gaz ammoniac dégagé par le chauffage de l'urée s'unira à lui pour former du carbamate d'ammoniaque.

MODE OPÉRATOIRE. — La production de gaz oblige à compléter le dispositif utilisé pour ces décompositions. L'emploi d'une bonne réfrigération s'impose pour condenser les carbures dont les premiers termes sont très

volatils ; ces derniers ont même été recueillis dans un tube entouré de glace, et malgré cette précaution, le courant de CO_2 entraîne une quantité notable du carbure. On achève sa condensation dans un tube en U contenant de la ponce sulfurique qui sert à retenir en même temps l'ammoniaque de décomposition de l'urée. A la suite est placé un tube à boules pouvant contenir 40 cc. de potasse au $\frac{1}{2}$ qui fixera le gaz carbonique.

Le bain d'huile utilisé pour chauffer le ballon de décomposition est porté à une température ne dépassant pas de 5° le point de fusion de l'allophanate. Dans ces conditions, la fusion dure presque aussi longtemps que l'opération elle-même, et la décomposition, qui est instantanée après fusion, ne se faisant que petit à petit, le carbure peut distiller suffisamment lentement.

Le dégagement du gaz carbonique et du carbure sont simultanés et s'arrêtent ensemble. On entraîne alors par aspiration l'atmosphère de tout l'appareil dans le tube à potasse, dont l'augmentation de poids représente le gaz carbonique produit dans cette réaction.

Le poids du carbure est noté, bien qu'il soit fourni par un mélange de carbure et d'un peu d'alcool, l'augmentation de poids du tube à ponce sulfurique est attribuée au carbure, car elle dépasse notablement les quantités d'ammoniaque qui peuvent être libérées par un chauffage peu prolongé de l'urée.

Le résidu du ballon de décomposition est repris par environ cinq fois son poids d'eau dans laquelle il se dissout entièrement dans quelques cas, ou incomplètement

dans d'autres, à une température inférieure à celle de l'ébullition.

La partie insoluble n'est constituée ni par de l'allophanate indécomposé, ni par du biuret, car elle est infusible. Elle ne donne pas la réaction du cyanurate de cuivre et d'ammoniaque.

La solution laisse déposer en se refroidissant une petite quantité de paillettes présentant les mêmes caractères que la partie insoluble : infusibilité et réaction spéciale avec le sulfate de cuivre ammoniacal. Tandis qu'une solution d'acide cyanurique ou de cyanurate d'ammoniaque dans l'eau bouillante donne immédiatement un précipité cristallin de cyanurate de cuivre et d'ammoniaque violet, soluble dans un grand excès seulement d'ammoniaque, on n'obtient ici que des flocons verdâtres, solubles dans très peu d'ammoniaque. Par ébullition prolongée on finit par obtenir un dépôt de cyanurate cupro-ammoniacal.

Cette réaction étant donnée également par l'acide cyanurique brut, provenant de l'action du chlore sur l'urée, et qui contient du biuret, on pouvait avoir affaire à une combinaison d'acide cyanurique et de biuret.

Il existe en effet un cyanurate de biuret et aussi un cyanurate d'urée dont les proportions d'azote sont voisines :

Cyanurate de Biuret	36.2 %
Cyanurate d'Urée	37.03 »

Plusieurs dosages d'azote par la méthode de Kjeldahl sur différents résidus de décomposition d'allophanates ont donné les chiffres suivants qui ne permettent

pas d'opter pour l'une ou l'autre formule ; il s'agit vraisemblablement d'un mélange des deux corps :

Azote $\%$ trouvé 37.07 — 36.73 — 36.55 — 36.34

Les températures auxquelles se sont faites toutes les décompositions d'allophanates tertiaires n'étant pas suffisamment élevées pour que l'urée se transforme en acide cyanurique, celui qui a pris naissance est corrélatif de la formation d'alcool, mais sa combinaison ne permet pas de le doser acidimétriquement et aucun dosage n'a été fait.

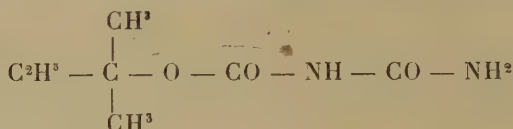
Bien que l'urée passée en solution aqueuse ne réponde plus à la totalité de l'urée formée, j'ai cependant dosé l'urée dissoute.

La solution froide d'urée et les eaux de lavage du cyanurate de biuret sont amenées à 100 cc. : ce liquide donne une réaction du biuret intense. On l'étend encore au 1/10 et sur 5 cc. représentant le 1/200 de l'urée totale on effectue le dosage par l'hypobromite de soude, à l'uréomètre d'Yvon, en comparaison avec une solution d'urée pure dont 5 cc. = 0 gr. 01.

Pour chaque opération, j'ai indiqué le poids du résidu de décomposition comprenant l'urée et l'acide cyanurique combiné ; puis le poids du distillat, renfermant le carbure et l'alcool, enfin l'augmentation de poids du tube à potasse, représentant l'acide carbonique.

Pour l'acide carbonique et l'urée pure, obtenue par dosage, j'ai donné en outre le rendement de la réaction.

ETHER ALLOPHANIQUE DU METHYL₂ BUTANOL₂



L'alcool a été préparé en condensant le bromure d'éthylmagnésium avec l'acétone ordinaire. Son point d'ébullition est de 101-102°, sa densité est $D \frac{16}{4} = 0.813$.

80 gr. d'alcool ont donné 47 gr. d'allophanate pur, fondant à 152°. Le rendement est de 30 %.

DÉCOMPOSITION. — La décomposition de 19 gr. 8 a duré 40 minutes à 160°. On a obtenu :

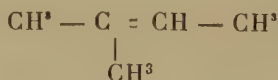
Résidu de décomposition..	6.525	
Distillat.....	9.02	Rendement
CO ₂	4.255	85 %
Urée pure.....	4.781	70 »

Le carbure rectifié a les constantes suivantes :

$$E = 35-38 \quad D \frac{15}{4} = 0.6701 \quad n_D^{15} = 1.3855$$

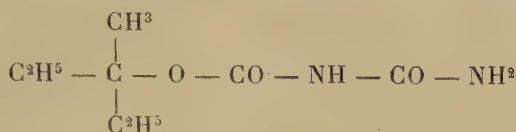
Réfraction moléculaire Calculée : 24.71
 ————— Trouvée : 24.40

Ces constantes sont celles du Methyl₂ butène₁.



$$E = 35-38 \quad D^{15} = 0.6678 \quad n_D^{15} = 1.38837$$

ETHER ALLOPHANIQUE DU MÉTHYL₃ PENTANOL₃



L'alcool a été préparé à partir du bromure d'éthylmagnésium et de la méthyléthylcétone. Il bout à 120-124°. Sa densité est $D \frac{15}{4} = 0.8241$.

50 gr. d'alcool ont donné 34 gr. 5 d'allophanate, soluble dans 10 parties d'alcool absolu bouillant. Le rendement est de 30 %.

Point de fusion...	153 (bloc Maquenne), 152 (corrigé).
Solubilité à 20° ..	Ether : 0.350 %
—	Alcool : 0.890 »
Dosage d'Azote...	Substance : 0.3412
—	SO ⁴ H ² (1.01 normal) 10 cc - 10 cc, 1 n
—	NaOH (0.201 normal) 32 cc, 3 - 6.49
Azote %	Calculé : 14.89
—	Trouvé : 14.85

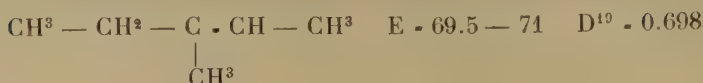
DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée à 155° pendant 30 minutes, sur 16 gr. 67 et a donné :

Résidu de décomposition...	4.855	
Distillat	8.67	Rendement
CO ²	3.15	88 %
Urée pure	2.82	72 »

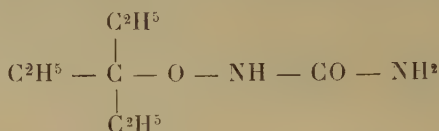
Le carbure rectifié a les constantes suivantes :

E - 69-72°	$D \frac{15}{4} = 0.7006$	$n_D^{13} = 1.4014$
Réfraction moléculaire...	Calculée : 29.31	
—	Trouvée : 29.16	

qui correspondent à celles du Méthyl₃ pentène₂.



ETHER ALLOPHANIQUE DE L'ÉTHYL₃ PENTANOL₃



L'alcool a été obtenu en condensant le bromure d'éthylmagnésium avec le propionate d'éthyle. Il a été recueilli à 140-144°, sa densité était $\text{D} \frac{16}{4} = 0.8415$.

60 gr. d'alcool ont donné 18 gr. d'allophanate, soluble dans 15 parties d'alcool absolu bouillant. Le rendement est de 17 %.

Point de fusion...	172 (bloc Maquenne), 156 (corrigé)
Solubilisé à 15° ..	Ether : 1.005 %
—	Alcool : 1.125 »
Dosage d'Azote...	Substance : 0.208
—	SO ⁴ H ³ (1.01 normal) 5 cc = 5.05 n
—	NaOH (0.201 normal) 14.9 = 2.995
Azote %	Calculé : 13.86
—	Trouvé : 13.83

DÉCOMPOSITION. — Elle a porté sur 12 gr. 515 à 175° et a duré 30 minutes.

Résidu de décomposition..	4.285	
Distillat	5.775	Rendement
CO ²	2.455	90 %
Urée pure.....	3.05	82.2 »

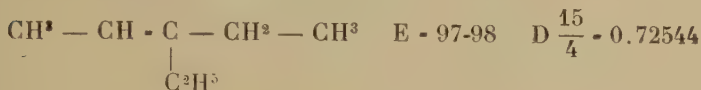
Le carbure rectifié a les constantes suivantes :

$$E - 95-97 \quad D \frac{15}{4} = 0.7275 \quad n_D^{15} = 1.4153$$

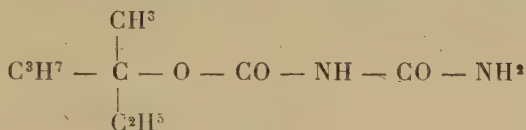
Réfraction moléculaire Calculée : 33.91

— Trouvée : 33.76

correspondant à celles de l'Ethyl₃ pentène₂



ETHER ALLOPHANIQUE DU MÉTHYL₃ HEXANOL₃



L'alcool a été préparé à partir du bromure de N-Propylmagnésium et de la méthyléthylcétone. Il bout à 140-143, sa densité est $D \frac{17}{4} = 0.8265$.

80 gr. d'alcool ont donné 22 gr. d'allophanate, soluble dans 10 parties d'alcool absolu bouillant. Le rendement est de 15.7 %.

Point de fusion.. 150,5 (bloc Maquenne), 148 (corrigé)

Solubilité à 15°. . Ether : 1.255 %

— Alcool : 1.285 »

Dosage d'Azote.. Substance : 0.2228

— SO^4H^2 (1.01 normal) 5 cc = 5.05 n

— NaOH (0.216 normal) 13 cc, 2 = 2.85 n

Azote % Calculé : 13.86

— Trouvé : 13.82

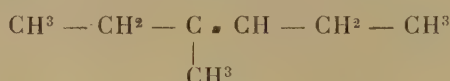
DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 15 gr. à 155° pendant 30 minutes et a donné :

Résidu de décomposition.	5.04	
Distillat	7.18	Rendement
CO ²	2.775	84.8 %
Urée pure	3.165	71 »

Le carbure rectifié a les constantes suivantes :

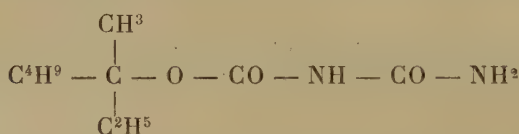
E = 95-98	D $\frac{15}{4}$ = 0.7250	n $\frac{15}{D}$ = 1.4115
Réfraction moléculaire.....	Calculée : 33.91	
—	Trouvée : 33.60	

correspondant à celles du Méthyl₃ hexène₃



$$\text{E} = 97.4 \quad n \frac{20}{D} = 1.41135 \quad D \frac{20}{4} = 0.71827$$

ETHER ALLOPHANIQUE DU MÉTHYL₃ HEPTANOL₃



L'alcool a été préparé par condensation du bromure de N-Butylmagnésium avec la méthyléthylcétone.

Il bout à 159-162°, sa densité est D $\frac{17}{4}$ = 0.829.

80 gr. d'alcool ont donné 35 gr. d'allophanate, soluble dans 10 parties d'alcool absolu bouillant. Le rendement est de 26 %.

Point de fusion..	132 (bloc Maquenne), 130 (corrigé)
Solubilité à 15°..	Ether : 2.210 %
—	Alcool : 2.215 »
Dosage d'Azote..	Substance : 0.1793
—	SO ⁴ H ² (1.01 normal) 5 ^{cc} = 5.05 n
—	NaOH (0.216 normal) 15 ^{cc} , 75 = 3.40 n
Azote %/0.....	Calculé : 12.96
—	Trouvé : 12.88

DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 18 gr. 14 à 155° et a duré 1 h.

Résidu de décomposition...	7.73	
Distillat	7.60	Rendement
CO ²	2.81	76.1 %
Urée pure	2.97	59 »

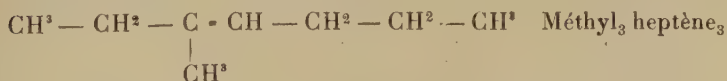
Le résidu de décomposition contient de l'alcool qui n'a pu distiller à la température trop basse à laquelle se fait la réaction. On retrouve en outre de l'allophanate non décomposé.

Etant donné l'alcool de départ, le carbure isolé qui a les constantes :

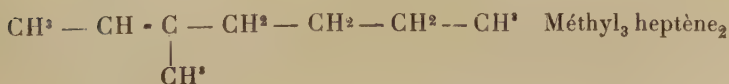
$$E = 120-124 \quad D_{\frac{15}{4}} = 0.7387 \quad n_D^{15} = 1.4233$$

Réfraction moléculaire.....	Calculée : 38.51
—	Trouvée : 38.65

ne peut répondre qu'aux formules :



ou



Aucun de ces carbures n'étant connu, le carbure obtenu a été oxydé pour établir sa constitution.

J'ai employé 3 gr. 5 de carbure et 9 gr. 1 de permanganate dissous dans 200 cc d'eau. Ces quantités sont calculées pour mettre en jeu 3 atomes d'oxygène par molécule de carbure.

Après 12 h. d'agitation, le liquide décoloré est entraîné à la vapeur d'eau : On recueille 150 cc qu'on sature de carbonate de potasse. On épuise avec 3 fois 20 cc d'éther, on distille celui-ci à basse température et le résidu est agité avec le réactif à la semicarbazide.

Il se forme rapidement une semicarbazone qui est séparée et le résidu constitué par une huile est mis de nouveau en contact avec le réactif : Après deux jours il ne s'est fait aucun nouveau dépôt.

La semicarbazone isolée fond à 136°, c'est le point de fusion de la semicarbazone de la méthyléthylcétone.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau, après séparation du bioxyde de manganèse, est saturé par CO_2 et distillé dans le vide jusqu'à réduction à 40 cc environ. Il est acidifié par SO^+H^2 et épuisé à l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther dégage une forte odeur butyrique et donne la réaction du butyrate d'éthyle.

Son sel d'argent a été fait, en neutralisant l'acide par l'ammoniaque, et après élimination de l'ammoniaque en excès au bain marie, en décomposant par le nitrate d'argent.

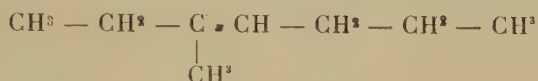
Le sel d'argent essoré et lavé a été desséché dans une étuve dont la température est montée trop haut et a occasionné une réduction partielle. Le dosage d'argent a cependant été fait :

Substance : 0,2108 Argent obtenu 0 gr. 1201

Teneur en argent du butyrate d'argent... Calculée : 55,38

— Trouvée : 56,97

L'obtention d'acide butyrique, et, parmi les produits volatils, de méthyléthylcétone assigne au carbure trouvé la constitution d'un Méthyl₃ heptène₃.



§ 4. — ALCOOLS A FONCTION ÉTHYLÈNIQUE

ETHER ALLOPHANIQUE D'ALCOOL ALLYLIQUE



On a obtenu 30 gr. d'allophanate fondant à 165° à partir de 60 gr. d'alcool. Le rendement est de 20 %.

DÉCOMPOSITION. — La décomposition se fait suivant le même mode que celle des allophanates primaires saturés. Elle a porté sur 24 gr. 80 à 180° et a duré 1 h.

Acide brut.....	14,37
Alcool brut.....	10,065
Pertes	0,365

soit 1,47 % du poids d'allophanate.

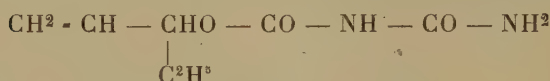
Titrage de l'acide : 96,5 %.

	Obtenu	Rapport au poids d'allophanate	Rendement
Acide pur . . .	13.86	55.88 %	93.6 %
Alcool pur . .	9.655	38.93 »	96.5 »
Allophanate .	0.16	0.64 »	
Uréthane . . .	0.25	1.00 »	

L'alcool obtenu bout à 96-98°, sa densité est :

$$D \frac{15}{4} = 0.852.$$

ETHER ALLOPHANIQUE DU PENTÈNE₁, OL₃



L'alcool a été préparé en condensant le bromure d'éthylmagnésium avec l'acroléine. Il a été recueilli à 112-116°, sa densité était $D \frac{16}{4} = 0.8425$.

50 gr. d'alcool ont donné 19 gr. d'allophanate, soluble dans 12 parties d'alcool absolu bouillant. Le rendement est de 19 %.

Point de fusion..	157 (bloc Maquenne), 155 (corrigé)
Solubilité à 15°..	Ether : 0.565 %
—	Alcool : 1.660 »
Dosage d'Azote..	Substance : 0.2050
—	SO ⁴ H ² (1.01 normal) 5 cc = 5.05 n
—	NaOH (0.203 normal) 13 cc 1 = 2.67 n
Azote %.....	Calculé : 16.28
—	Trouvé : 16.25

DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 20 gr. à 180-190° pendant 2 h.

Acide brut.....	10.155
Alcool brut.....	9.62
Pertes	0.225

soit 1.12 %.

Titrage de l'acide : 90 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	9.14	45.7 %	91.4 %
Alcool pur ...	9.16	45.8 »	91.6 »
Allophanate ..	0.34	1.7 »	
Uréthane.....	0.12	0.6 »	

L'alcool rectifié bout à 113—116°. Sa densité est :

$$D \frac{17.5}{4} = 0.841.$$

§ 5. — ALCOOLS TERPÉNIQUES

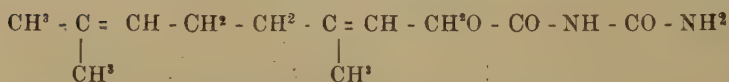
Les alcools terpéniques présentent, en raison de leurs propriétés odorantes, un grand intérêt dans l'industrie des parfums, et la destination spéciale qui leur est réservée fait rechercher en eux des produits de qualités comparables au point de vue organoleptique, plutôt que des corps chimiquement bien définis ; leur purification est du reste souvent difficile.

Parmi les alcools étudiés dans ce travail : géraniol, rhodinol, citronellol de réduction et citronellol naturel, le premier seul se prête à une séparation facile dans les huiles essentielles grâce à sa combinaison chloro-calci-que. Le citronellol de réduction présente de son côté

assez de garanties de pureté puisque le citronellal peut être extrait de mélanges par son dérivé bisulfite, mais ce procédé ne permet pas d'isoler les isomères optiques.

Quant au rhodinol et au citronelloï naturels, leur pureté dépend de la complexité des essences d'où on les a retirés par distillation, et leurs constantes physiques ne cadrent pas très bien avec celles qui sont indiquées pour ces mêmes corps par différents auteurs : il y a donc lieu de faire quelques réserves sur leur pureté et sur celle des allophanates qu'ils fournissent.

ETHER ALLOPHANIQUE DU GÉRANIOL



Le géraniol employé avait les constantes suivantes :

$$E^{14\text{mm}} = 118-120 \quad D \frac{14}{4} = 0.8812 \quad n_D^{18} = 1.4744$$

Géraniol de Semmler (1) :

$$E^{17} = 120.5-122.5 \quad D^{20} = 0.8894 \quad n_D = 1.4766$$

Le géraniol étudié donne un allophanate fondant à 119°5, avec un rendement de 27 %.

DÉCOMPOSITION. — La décomposition de cet allophanate d'alcool primaire fournit, contrairement à la règle, un carbure non saturé, par une réaction de déshydratation de l'alcool, qui n'est pas la seule à se produire, car

(1) *Berichte*, Tome XXIII, p. 1100.

le rendement en carbure n'a jamais dépassé 30 % de la théorie.

Un certain nombre de décompositions ont été pratiquées, tant pour essayer d'éclaircir cette réaction complexe que pour préparer le carbure.

Le dispositif habituel est complété par l'addition, à la suite de la fiole de Büchner où s'écoule le carbure, d'un tube de Will et Warentrapp contenant de l'acide sulfurique normal pour retenir l'ammoniaque.

Il est séparé par un tube à ponce sulfurique d'un tube de Will ou de Liebig, suivant les expériences, rempli d'une lessive de potasse ; celui-ci est suivi également d'un tube à ponce sulfurique.

L'opération est conduite sous une pression de 400 millimètres pour permettre la distillation du carbure.

Des essais à blanc montrent que malgré l'emploi de tubes à ponce sulfurique il peut y avoir des pertes du fait de la volatilisation d'un peu d'eau, sous l'influence du vide. D'autre part, les produits gazeux de la réaction traversent trop rapidement les tubes absorbeurs pour être complètement retenus. Aussi pour parer dans la mesure du possible à ces causes d'erreurs a-t-on laissé souvent la décomposition se faire un certain temps à la pression normale, le vide n'étant établi que lorsque la réaction se ralentit.

A la fin de la décomposition, qui dure de 4 à 7 heures, le carbure est pesé dans la fiole de Büchner où il s'est condensé. Le tube à potasse, avec son tube à ponce sulfurique, donne CO^2 par son augmentation de poids. Le tube à acide sulfurique normal est vidé, rincé, et son

contenu titré par la soude normale en présence de sulfo-alizarine.

Le résidu de décomposition est constitué par un liquide sirupeux, ambré ou brun plus ou moins foncé, suivant la durée des opérations et dégageant une forte odeur ammoniacale. Il se dissout à froid dans l'alcool ou l'éther à l'exception d'un produit solide infusible qui est de l'acide cyanurique. On titre cet acide en retour, après l'avoir fait bouillir avec un excès de soude normale pour déplacer l'ammoniaque qui peut lui être combinée.

La solubilité à froid du résidu dans l'alcool et l'éther semble indiquer qu'il n'existe plus d'allophanate, mais plutôt de l'uréthane impure. Si on cherche à distiller ce produit, on n'isole pas de géraniol ; mais en saponifiant par la potasse alcoolique, on régénère le géraniol avec formation de cyanate de potasse.

Le vide, sous lequel on opère dans les décompositions étant suffisant pour permettre la distillation du carbure, mais non celle du géraniol, cet alcool aurait pu, au contact de l'allophanate, donner de l'uréthane ; mais il faudrait que cette réaction fût instantanée, car une décomposition à 190°, sous un vide de 15 millimètres, portant sur 100 gr. d'allophanate a fourni un carbure à peine plus impur que celui obtenu sous un vide moins avancé : il est surtout souillé d'allophanate qui est entraîné dans ces conditions, et d'un peu de géraniol. Comme celui-ci pouvait distiller sans difficultés, on a là la preuve qu'il s'en est formé très peu dans la réaction de décomposition, à moins qu'il n'ait réagi immédiatement sur l'allophanate.

Pour étudier l'action du géraniol sur son allophanate, j'ai chauffé à 140° (température inférieure de 40° à celle de la décomposition de l'allophanate) 3 gr. d'allophanate et 5 gr. de géraniol. Après une demi-heure, une partie du mélange a été additionnée d'éther et l'allophanate s'est séparé ; au bout de 3 heures au contraire tout était soluble dans l'éther. J'ai rectifié pour séparer le géraniol en excès de l'uréthane supposée formée, mais pour atteindre la température d'ébullition de l'uréthane (177° sous 16 millimètres) il faut porter le bain d'huile à une température bien supérieure à celle de la décomposition de l'allophanate, et si celui-ci existe encore il se trouve certainement altéré.

Je n'ai pu isoler l'uréthane pure : après la distillation du géraniol en excès, le thermomètre est monté lentement jusqu'à 170° et le résidu de distillation ne contenait pas d'acide cyanurique.

L'allophanate se serait certainement comporté autrement, abandonnant au moins de l'acide cyanurique, et à défaut d'isolement d'uréthane pure, il semble que la solubilité dans l'éther et l'absence de produits de décomposition à la distillation indiquent qu'on a affaire à de l'uréthane. Cette transformation n'a, en tous cas, pas été immédiate et on ne peut ainsi l'invoquer pour interpréter les résultats de la décomposition de l'allophanate par la chaleur seule.

On a vu qu'il s'est formé dans cette décomposition : carbure, gaz carbonique, gaz ammoniac, uréthane, acide cyanurique. Le rendement en carbure étant constamment voisin de 30 o/o, la réaction pouvait s'expliquer

de la façon suivante : sur trois molécules d'allophanate l'une se transforme complètement en carbure, gaz carbonique, ammoniaque et acide cyanurique.

Les deux autres molécules perdent chacune un groupement CONH, donnant aussi de l'acide cyanurique, et il reste deux molécules d'uréthane.

On devrait donc obtenir des quantités équimoléculaires de carbure, gaz carbonique, ammoniaque et acide cyanurique : Or il n'en a rien été, les quantités de gaz carbonique en particulier sont très supérieures à celles qu'on attendait.

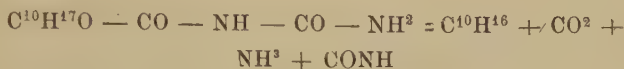
Cette étude des allophanates d'alcools terpéniques ayant été entreprise avant celle des allophanates d'alcools tertiaires qui se décomposent en carbure, urée, gaz carbonique, l'urée n'a jamais été recherchée, mais il est vraisemblable que l'ammoniaque dégagée reconnaît cette origine, et l'urée a pu même au cours d'un chauffage prolongé passer à l'état d'acide cyanurique.

On ne pourrait donc se baser sur l'acide cyanurique, qui proviendrait en partie d'une réaction secondaire, ni sur l'ammoniaque pour établir le bilan de la réaction. Mais le gaz carbonique et le carbure devraient se correspondre, et malgré des pertes par formation de carbamate d'ammoniaque avant l'arrivée au tube absorbeur, le gaz carbonique est en grand excès.

Voici, à titre d'exemple, les résultats fournis par deux décompositions ayant duré toutes deux 4 h. 1/2, l'une avec 9 gr., l'autre avec 12 gr. d'allophanate, à 180° - 190° sous une pression de 400 millimètres.

Les rendements indiqués sont obtenus en comparant

les chiffres trouvés à ceux que donnerait la décomposition intégrale de l'allophanate en carbure, gaz carbonique, ammoniacque et acide cyanurique suivant la réaction :



	OPÉRATION SUR 12 GR.			OPÉRATION SUR 9 GR.		
	Obtenu	Théorie	Rendem.	Obtenu	Théorie	Rendem.
CO ²	4.52	2.2	69 %	4.17	1.65	71 %
NH ³	0.39	0.85	45 »	0.30	0.637	47 »
C ¹⁰ H ¹⁶ ..	2.00	6.8	29 »	1.56	5.1	30.5 »
CONH ..	0.85	2.15	39 »	0.55	1.61	34 »

On ne peut donner aucune interprétation de ces chiffres, il faut admettre que le résidu de décomposition est en partie altéré par la chaleur et se trouve capable de dégager les mêmes produits gazeux : CO², NH³, que la réaction normale.

Etude du carbure. — Le distillat de la décomposition contient à côté du carbure une petite quantité d'allophanate et de géraniol.

Deux rectifications permettent de recueillir le carbure sous deux degrés.

Point d'ébullition :

$$E = 172-174 \quad E^{12} = 63-65$$

Densité :

$$D \frac{17}{4} = 0.8064 \quad D \frac{0}{0} = 0.8159$$

Indice de réfraction :

$$n_D^{17} = 1.4754$$

Réfraction moléculaire pour $C^{10}H^{16}$ et 3 doubles liaisons :

Calculée	46.94
Trouvée	47.51

Parmi les carbures en $C^{10}H^{16}$ dont les constantes physiques se rapprochent de celles-ci, il faut citer :

	Densité	Point d'ébullition	Indice de réfraction
Anhydrogéraniol (1)	$D^{20} = 0.8232$	172-176	$n_D = 1.4835$
Ocimène (2)	$D^{15} = 0.8031$	$E^{30} = 81$	$n_D^{48} = 1.4857$
Myrcène (2)	$D^{15} = 0.8023$	{ 171-172 $E^{20} = 67-68$	$n_D = 1.4673$

Les propriétés physiques du carbure étudié offrant plus d'analogie avec celles de l'ocimène et du myrcène qu'avec celles de l'anhydro-géraniol de Semmler, j'ai déshydraté par la méthode de cet auteur, du géraniol identique à celui qui avait servi à la préparation de l'allophanate.

Mode opératoire. — On chauffe à reflux au bain d'huile à 170° un mélange à parties égales de géraniol et de bisulfate de potasse pulvérisé. Au bout de vingt minutes, on entraîne à la vapeur d'eau le carbure qui passe très rapidement, souillé à la fin d'un peu de géraniol. On sèche le carbure sur le carbonate de potasse et on rectifie.

J'ai obtenu ainsi un carbure dont les constantes étaient :

$$E = 172-174 \quad D \frac{22}{4} = 0.8044 \quad n_D^{22} = 1.4735$$

(1) SEMMLER. — *Berichte*, tome 24, page 682.

(2) ENKLAAR. — *Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas*, tome 26, page 157.

et qui se trouve donc très comparable au carbure de décomposition de l'allophanate.

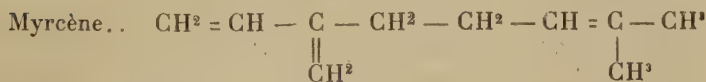
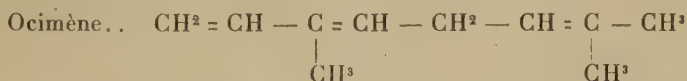
La formule de constitution admise pour le géraniol étant :



la déshydratation de cet alcool donnerait, sans transposition de doubles liaisons, un carbure allénique non encore connu.



Aucune formule de constitution n'a été proposée pour l'anhydro-géraniol ; par contre les travaux d'Enklaar sur l'ocimène et le myrcène ont conduit cet auteur à attribuer à ces carbures les formules :



ne différant que par la position d'une double liaison.

L'existence d'un même dihydrocarbure obtenu à partir du myrcène et de l'ocimène par hydrogénation des doubles liaisons conjuguées justifiait cette hypothèse, qui s'est trouvée confirmée par la nature des produits de décomposition des ozonides de ces carbures.

Divers essais ont été pratiqués sur le carbure de décomposition de l'allophanate pour établir sa constitution.

ACTION DU SODIUM. — Le sodium transformant les carbures alléniques en carbures acétyléniques dont les réactions sont caractéristiques, le carbure a été traité par le sodium : un échauffement sensible en est résulté et le mélange s'est coloré en brun. L'excès de sodium ayant été détruit par l'alcool absolu, on a repris par l'eau, et l'huile surnageante a été additionnée des réactifs des carbures acétyléniques.

Le nitrate d'argent alcoolique et le nitrate d'argent ammoniacal n'ont donné aucun précipité.

Il est possible que cet échauffement par le sodium soit dû à la présence de géraniol dans un carbure impur, car la même expérience répétée avec le carbure d'une autre décomposition par la chaleur, a été négative.

ACTION DES SELS MERCURIQUES. — Le carbure donne avec une solution de chlorure mercurique un précipité blanc devenant rose puis gris au bout de quelques heures. Le réactif au sulfate mercurique de DENIGÈS se comporte de même.

Pour essayer d'obtenir une cétone par cette voie, j'ai agité 5 gr. de carbure avec 30 cc. du réactif pendant 24 heures.

Après avoir étendu de cinq volumes d'eau, j'ai fait un entraînement à la vapeur d'eau. Il est passé une huile jaune qui n'a donné aucune combinaison avec le bisulfite de soude, ni avec une solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude.

HYDRATATION. — J'ai employé comme moyen d'hydratation l'acide acétique glacial contenant 2 o/o d'acide sulfurique à 56°.

5 gr. de carbure étaient traités par 20 cc. du réactif. Une première opération fut faite au bain-marie bouillant, pendant 3 h. ; une seconde entièrement à froid pendant 24 h. Dans les deux cas le produit de réaction fut additionné de 3 gr. d'acétate de soude pour neutraliser l'acide sulfurique, et le liquide filtré fut rectifié dans le vide : on obtint très peu de distillat, sans point d'ébullition fixe, et un abondant résidu de distillation brun.

Une troisième opération sur 10 gr. de carbure, avec le réactif de Bertram : 25 cc. d'acide acétique glacial et 1 gr. d'acide sulfurique à 50 o/o, fut conduite à 40-50° pendant 4 h.

Le produit de réaction est étendu d'eau, épuisé à l'éther ; celui-ci est lavé avec une solution de carbonate de soude à 5 o/o. La distillation donne encore un fort résidu. Le distillat est rectifié sous une pression de 10 mm., il passe : A 60-65° pour la plus grande partie, sans doute du carbure non transformé, puis de 65 à 100° et dégage une odeur de menthe.

Cette dernière fraction a été traitée par la potasse alcoolique pour prendre son indice de saponification :

2 gr. 158 ont été chauffés 3/4 d'heure au bain-marie bouillant avec 20 cc. de potasse N/2 et la neutralisation faite avec de l'acide sulfurique N/2.

3 cc. seulement de potasse sont intervenus dans la saponification, ce qui donne comme indice : 38.9 et comme teneur en éther : 13.65 o/o.

L'hydratation est donc incomplète, et le peu de car-

bure dont je disposais ne m'a pas permis de refaire cette réaction sur une plus grande quantité.

HYDROGÉNATION. — J'ai suivi la méthode d'Enklaar, qui hydrogénait l'ocimène et le myrcène par le sodium et l'alcool absolu : on ne peut par ce procédé fixer de l'hydrogène sur un carbure que s'il contient deux doubles liaisons conjuguées.

5 gr. de carbure sont dissous dans 25 cc. d'alcool absolu, auquel on ajoute petit à petit 5 gr. de sodium ; à froid, la combinaison du sodium étant très lente, on termine par chauffage au bain-marie.

On reprend par l'eau, une huile se sépare qu'on extrait à l'éther. Ce solvant est distillé et le résidu rectifié à la pression ordinaire. On obtient deux tranches, la première la plus abondante.

$$1^{\circ} \quad E = 168.5-171 \quad D \frac{20}{4} = 0.7897 \quad n_D^{18} = 1.4556$$

$$2^{\circ} \quad E = 171-175 \quad D \frac{20}{4} = 0.7932 \quad n_D^{18} = 1.4584$$

Il y a par rapport au carbure primitif une diminution de toutes les constantes, qui rapproche ce produit d'hydrogénation du dihydroocimène.

$$\text{Dihydroocimène.} \quad E = 166-168 \quad D^{15} = 0.7792 \quad n^{17} = 1.4507$$

J'ai fait subir la même réaction à l'anhydrogéraniol de déshydratation directe du géraniol, en employant davantage de carbure et j'ai obtenu un produit plus pur :

$$E = 166-169 \quad D \frac{22}{4} = 0.7834 \quad n_D^{22} = 1.4504$$

dont les constantes s'accordent mieux avec celles du dihydroocimène.

carbure pur, représentant plus du tiers du poids mis en œuvre : c'est là l'indice d'une oxydation trop avancée.

On distille 30 cc. de liquide, par fractions de 10 cc. et chacune est additionnée de solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude.

La première fraction seule a fourni une semicarbazone fondant à 187°, point de fusion de la semicarbazone de l'acétone ordinaire.

Dans plusieurs opérations, l'acétone n'a pu être caractérisée.

On sépare le bioxyde de manganèse du reste du liquide qui donne les réactions de l'acide oxalique. On le sature de gaz carbonique ou on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique dans d'autres cas, et on concentre dans le vide à 50 cc. On acidifie par l'acide chlorhydrique en excès et on épuise à l'éther. Pour purifier les acides éventuels, on les fait passer en solution aqueuse à l'état de sels alcalins, et après acidification, on épuise de nouveau à l'éther. L'évaporation abandonne un liquide jaune, de réaction acide, contenant quelques cristaux.

Une partie est neutralisée par l'ammoniaque et traitée par une solution de nitrate d'argent ; on porte à l'ébullition et on filtre pour isoler le lévulinate d'argent, soluble dans ces conditions, qui a pu se former. La solution ne laisse déposer à froid aucun précipité de sel d'argent, mais le lendemain on y trouve de l'argent réduit.

Une autre partie est additionnée de réactif à la semicarbazide, sans résultat, alors qu'une même quantité

d'acide lévulique pur donne un abondant dépôt de semicarbazone presque immédiat.

Sur une autre portion du même résidu, l'iode et la soude donnent nettement de l'iodoforme, caractérisé par sa forme cristalline et son odeur.

A partir de l'anhydrogéraniol de déshydratation directe, deux oxydations ont été pratiquées, elles n'ont pas fourni de corps plus caractéristiques qu'avec le carbure de l'allophanate.

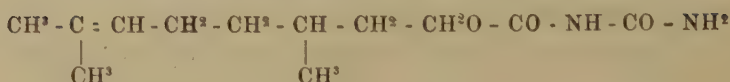
On n'a donc obtenu avec certitude que $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$ provenant d'une extrémité de la chaîne sur la constitution de laquelle aucun doute ne portait.

En résumé, les essais que j'ai effectués sur ce carbure ne me permettent pas d'établir nettement sa constitution. Sa nature allénique serait justifiée par sa combinaison mercurique. Si son hydrogénation par le sodium et l'alcool absolu conduit à un carbure présentant des analogies avec le dihydroocimène, et semble indiquer par là que le carbure de départ ne possède pas la liaison allénique, il est possible que le sodium ait donné lieu à une transposition de la liaison allénique en liaisons conjuguées, susceptibles d'être hydrogénées.

Il faut noter d'autre part, en faveur des formules de l'ocimène ou du myrcène, la réfraction moléculaire supérieure à la théorie, fait en rapport avec la présence de doubles liaisons conjuguées, et qui permet d'écarter l'hypothèse d'un carbure cyclique.

L'oxydation permanganique ne m'ayant pas donné les résultats attendus, je n'ai pas poussé plus loin l'étude de la constitution de ce carbure.

ETHER ALLOPHANIQUE DU RHODINOL



Le rhodinol employé à la préparation de l'allophanate avait les constantes suivantes :

$$E^{11} = 111-113^\circ \quad D \frac{18.5}{4} = 0.8732 \quad n_D^{19} = 1.4644 \quad \alpha_D = -5^\circ 9'$$

Rhodinol de Tiemann et Schmitt (1).

$$E^{15} = 113-114^\circ \quad D^{20} = 0.8612 \quad n = 1.458 \quad \alpha_D = -4^\circ 20'$$

Le rendement moyen en allophanate a été de 24 %. Son point de fusion est de 110.5-111.5.

DÉCOMPOSITION. — La décomposition de cet allophanate présente les caractères de celle de l'allophanate de géranyle : le dégagement de gaz carbonique et d'ammoniaque indique une réaction de déshydratation de l'alcool, mais les quantités sont sensiblement plus faibles qu'avec le géraniol, et le distillat, dont trois opérations portant en tout sur 55 gr. d'allophanate n'ont pas fourni plus de 5 gr., contient suffisamment de rhodinol pour qu'à la rectification on ne puisse noter aucun point fixe appartenant à un carbure.

L'acide cyanurique, en quantité relativement considérable, montre que la réaction de décomposition en uréthane et acide cyanurique l'emporte sur celle de déshydratation de l'alcool.

Le résidu d'uréthane, même dans une opération d'une durée de 2 h. est coloré et partiellement altéré. Il con-

(1) *Berichte*, tome 29, page 923.

vient du reste de faire les mêmes réserves relativement à cette uréthane qu'à celle du géraniol : elle n'a pas été isolée à l'état de pureté.

Dans ce cas du rhodinol, les résultats obtenus ne permettent pas non plus de donner de la réaction une explication simple.

Une décomposition de 12 gr. 15 à 175-180° pendant 4 h. sous une pression de 400 mm. a donné :

	Obtenu	Théorie	Rendement
Gaz carbonique...	0.744	2.2	33.8 %
Ammoniaque.....	0.187	0.85	22 »
Carbure brut.....	0.908	6.9	13 »
Acide cyanurique..	1.46	2.15	67.9 »

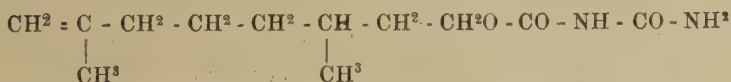
Une opération d'une durée de 2 h. a donné des résultats comparables, l'ammoniaque seule étant de moitié inférieure.

L'uréthane impure a été saponifiée par la potasse alcoolique et le rhodinol obtenu avait les constantes suivantes :

$$E_D^{19} = 113-115 \quad D_{\frac{16}{4}} = 0.865 \quad n_D^{18} = 1.4566 \quad \alpha_D = -4^\circ 5'$$

L'allophanate de cet alcool avait le même point de fusion que l'allophanate primitif.

ETHER ALLOPHANIQUE DU CITRONELLOL



A. CITRONELLOL DE RÉDUCTION.

Le citronellol utilisé avait les constantes suivantes :

$$E_D^{21} = 121-122 \quad D_{\frac{20}{4}} = 0.8646 \quad n_D^{20} = 1.4621 \quad \alpha_D = +2^\circ 35'$$

Citronellol de Tiemann et Schmitt (1).

$$E^{17} = 117-118 \quad D^{17.5} = 0.8565 \quad n_D = 1.4566 \quad \alpha_D = + 4^\circ$$

L'allophanate fond à 106-107. Il se forme avec un rendement de 17, 5 %.

Le résidu de la préparation de l'allophanate, qui contient surtout de l'uréthane, a été rectifié dans le vide pour en réparer l'alcool n'ayant pas réagi. J'ai retiré ainsi un peu d'alcool de pouvoir rotatoire gauche. Cette déviation pouvant être due à la présence d'uréthane, j'ai traité cet alcool par la potasse alcoolique à chaud et il a gardé un pouvoir rotatoire de même signe. Les constantes étaient :

$$E^{15} = 113-115 \quad D \frac{16.5}{4} = 0.8701 \quad n_D^{17} = 1.4738 \quad \alpha_D = - 2^\circ 21'$$

Cet alcool a donné un allophanate fondant à 106,5-107, dont le mélange avec l'allophanate primitif ne modifie pas le point de fusion.

Cette remarque montre que le citronellol était un mélange de deux isomères avec prédominance de l'isomère droit, et que, dans l'action de l'acide cyanique sur l'alcool, l'allophanate de l'alcool dextrogyre se forme plus rapidement que celui de l'alcool lévogyre.

DÉCOMPOSITION. — Les décompositions ont fourni comme avec les alcools terpéniques précédents du gaz carbonique, de l'ammoniaque et corrélativement un carbure en quantité encore plus faible qu'avec le rhodinol, et renfermant une grosse proportion d'alcool.

(1) BERICHTE. Tome 29, page 906.

3 opérations sur 12 gr., avec le dispositif habituel et ayant duré :

a) 3 h. 1/2 à 180-190°.

b) 4 h. à 200°.

c) 7 h. à 185° ont donné des rendements très variables qui sont seuls mentionnés ici.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Gaz carbonique.....	12.5 %	25.4 %	18.6 %
Ammoniaque.....	8.1 »	16.9 »	5.4 »
Carbure impur.....	5.8 »	10.8 »	8.8 »
Acide cyanurique...	58.7 »	71.3 »	49.3 »

B. CITRONELLOL NATUREL.

Cet alcool semble constitué par un produit impur, car à la rectification il bout sous 10° et les trois tranches isolées donnent des allophanates dont les points de fusion diffèrent de celui de la tranche principale :

$$E^{20} = 127-132 \quad D_{\frac{17.5}{4}} = 0.8706 \quad n_D^{46} = 1.4656 \quad \alpha_D = + 2^\circ 25'$$

Son allophanate fondait à 111-112 après plusieurs cristallisations.

Sa décomposition n'a pas donné de résultats plus nets qu'avec le citronellol de réduction, et pour l'étudier de nouveau, j'ai transformé un kilog de citronellol en allophanate.

À la rectification, ce citronellol a été divisé en trois tranches la première A très faible, la moyenne B la plus importante.

	A	B	C
Point d'ébullition $E^{18} = \dots$	115-118	118-120	120-122.5
Densité $\frac{20}{4} \dots\dots\dots$	0.884	0.877	0.8703
Indice de réfraction à 20° ..	1.4690	1.4651	1.4636
Pouvoir rotatoire.....	— 0°52'	+ 0°19'	+ 2°35'

La tranche A n'a pas été étudiée.

L'allophanate obtenu avec la tranche B n'a pas été purifié globalement mais en plusieurs fractions et j'ai constaté que, suivant les conditions d'absorption de l'acide cyanique, les points de fusion, toujours peu nets, pouvaient être différents entre eux : il y aurait donc dans ce citronellol un mélange d'alcools ne réagissant pas avec la même vitesse sur l'acide cyanique.

La tranche B a donné à la première cristallisation des allophanates fondant à : 107.5-109

103.5-106

110.5-111

La tranche C un allophanate fondant entre 106.5 et 110.

En mélangeant parties égales de ces allophanates entre eux ou avec l'allophanate du citronellol de réduction et en faisant cristalliser dans l'alcool bouillant, j'ai observé des points de fusion intermédiaires, mais toujours peu nets.

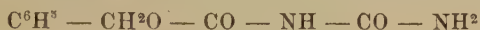
L'impureté de l'allophanate apparaissant clairement, aucune décomposition par la chaleur ne fut plus entreprise.

CHAPITRE III

ETHERS ALLOPHANIQUE D'ALCOOLS DE LA SÉRIE CYCLIQUE

§ 1. — ARYLALCOOLS

ETHER ALLOPHANIQUE DE L'ALCOOL BENZYLIQUE



J'ai obtenu 45 gr. 5 d'allophanate à partir de 80 gr. d'alcool. Le rendement est de 32 %. Le point de fusion est de 183°.

DÉCOMPOSITION. — La décomposition de cet allophanate, qui fournirait, d'après Traube, de l'acide cyanique et de l'alcool, se passe en réalité comme avec les allophanates primaires acycliques, les pertes plus élevées en produits volatils montrent seulement que l'acide cyanique se forme en proportion notable.

Une opération sur 22 gr. 35 à 200-210° pendant 3 h., sous une pression de 60 mm. a donné :

Acide cyanurique brut.....	9.08
Alcool brut.....	12.47
Pertes.....	0.80

soit 3.62 % du poids d'allophanate.

Titrage de l'acide : 88 %.

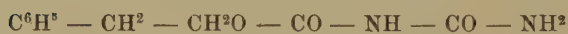
	Obtenu	Rapport au poids d'allophanate	Rendement
Acide pur	7.99	35.82 %	80.8 %
Alcool pur	10.52	47.17 »	84.56 »
Allophanate	1.49	6.67 »	
Uréthane	0.46	2.06 »	

L'uréthane a été isolée en la faisant cristalliser dans 100 fois son poids d'eau bouillante.

L'alcool obtenu bout à 204-206. Sa densité est :

$$D_{\frac{15}{4}} = 1.053$$

ETHER ALLOPHANIQUE DE L'ALCOOL PHÉNYLÉTHYLIQUE



50 gr. d'alcool ont donné 19 gr. d'allophanate, fondant à 186°. Le rendement est de 22 %. Dans sa préparation il se forme autant d'uréthane que d'allophanate, proportion très rarement atteinte avec les autres alcools.

DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 17 gr. 05 à 210-220° pendant 3 h. sous une pression de 60^{mm}.

Acide brut	8.10
Alcool brut	8.50
Pertes	0.45

soit 2.64 %.

Titrage de l'acide 64 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	5.184	30.49 %	73.5 %
Alcool pur	7.715	45.38 »	77.1 »
Allophanate	0.565	3.32 »	
Uréthane	0.22	1.29 »	

L'uréthane a été isolée par cristallisation dans 60 parties d'eau bouillante.

L'alcool rectifié bout à 212-215, sa densité est :

$$D \frac{22}{4} = 1.031$$

Les rendements inférieurs à ceux des autres allophanates tiennent à ce que, dans cette opération, il y a eu projection d'une partie du contenu du ballon dans le col de celui-ci, et un peu d'allophanate a par suite échappé à la décomposition.

ETHER ALLOPHANIQUE DE L'ALCOOL CINNAMIQUE



On fait arriver le courant d'acide cyanique dans l'alcool préalablement chauffé vers 60°. La chaleur dégagée par la réaction l'empêche de redescendre à son point de solidification.

80 gr. d'alcool ont donné 15 gr. d'allophanate, fondant à 185°. Le rendement est de 11.4 %. Il s'est également formé une grande quantité d'uréthane.

DÉCOMPOSITION. — Une seule opération a été réalisée : elle a montré qu'il y a formation de gaz carbonique et d'ammoniaque, et par conséquent déshydratation correspondante de l'alcool. Mais malgré un vide de 22^{mm} au-

cun produit n'a distillé, à part quelques gouttes d'odeur d'alcool cinnamique. Le réfrigérant s'est couvert d'un dépôt de carbamate d'ammoniaque.

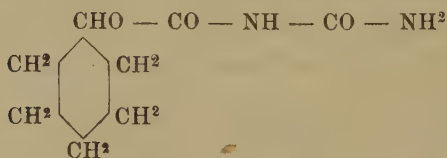
Le résidu de décomposition, liquide à la température à laquelle on opère, se solidifie à froid en un produit de consistance résineuse, soluble dans l'alcool à l'exception d'un faible dépôt d'acide cyanurique. L'urée n'a pas été recherchée dans le cas présent.

La décomposition avait porté sur 14 gr. 23 à 210-220° pendant 4 h., et les pertes volatiles s'élevaient à 2 gr. 67, soit 18,8 % du poids d'allophanate.

L'absence du distillat exclut la formation de phénylpropadiène ainsi que celle d'indène, qui pourrait résulter de la déshydratation de l'alcool avec fermeture de la chaîne latérale sur le noyau.

§ 2. — ALCOOLS CYCLIQUES

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU CYCLOHEXANOL



80 gr. d'alcool ont donné 28 gr. d'allophanate. Le rendement est de 18,6 %. L'allophanate fond à 179°.

DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 18 gr. 6 à 210° pendant 6 h. sous une pression de 500^{mm}.

Acide brut.....	9.07
Alcool brut....	9.31
Pertes.....	0.22

soit 1.18 %.

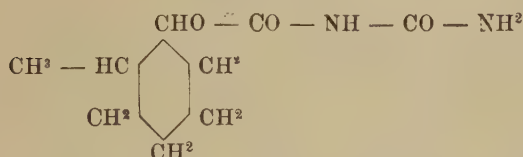
Titrage de l'acide : 86 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	7.89	42.47 %	91.6 %
Alcool pur.....	8.99	48.33 »	89.9 »
Allophanate.....	0.32	1.72 »	

L'uréthane était en très faible quantité.

L'alcool rectifié bout à 160-164°.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE L'ORTHOMÉTHYLCYCLOHEXANOL



On a obtenu 25 gr. d'allophanate à partir de 60 gr. d'alcool. L'allophanate est purifié par cristallisation dans 6 parties d'alcool bouillant. Le rendement est de 24 %.

Point de fusion	182 (bloc Maquenne), 177 (corrigé)
Solubilité à 15°	Éther : 0.960 %
—	Alcool : 0.735 »
Dosage d'Azote	Substance : 0.2230
—	SO ⁴ H ² (1.01 normal) 5 ^{cc} = 5.05 n
—	NAOH (0.203 normal) 13 ^{cc} 9 = 2.82
Azote %	Calculé : 14.00
—	Trouvé : 14.00

Il se forme également une uréthane qui n'est pas encore connue : je l'ai retirée de la solution éthérée qui renferme l'excès d'alcool. Un entraînement à la vapeur la débarrasse de cet alcool qui est volatil à la vapeur, tandis que l'uréthane ne l'est pas. L'uréthane contient un peu d'allophanate, je l'ai purifiée par plusieurs cristallisations dans 50 parties d'eau bouillante.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone froids. Elle fond à 117°.

Dosage d'azote..	Substance : 0.222
—	SO ⁴ H ² (1.01 normal) 5 ^{cc} = 5.05 n
—	NaOH (0.203 normal) 17 ^{cc} 85 = 3.625
Azote %.....	Calculé : 8.91
—	Trouvé : 8.98

DECOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 17 gr. 56 à 210° pendant 3 h. 1/2 sous une pression de 400^{mm}.

Acide brut.....	7.175
Alcool brut.....	10.245
Pertes.....	0.14

soit 0.78 %.

Titrage de l'acide : 95 %.

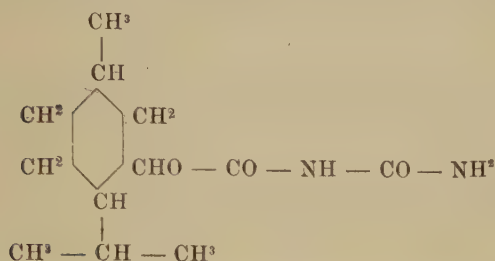
	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur.....	6.815	38.72 %	90.1 %
Alcool pur.....	9.180	52.15 »	91.8 »
Allophanate.....	0.835	4.74 »	
Uréthane.....	0.23	1.30 »	

L'uréthane a été isolée par cristallisation dans 50 parties d'eau bouillante.

L'alcool obtenu bout à 167-171, sa densité est :

$$D \frac{18}{4} = 0.921$$

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU MENTHOL



On a fait passer le courant d'acide cyanique dans une solution de menthol dans l'éther anhydre et les rendements en allophanate ont été très différents suivant la dilution.

Avec 10 gr. de menthol dissous dans 10^{cc} d'éther, la chaleur dégagée par la réaction volatilise à peu près complètement l'éther et laisse à la fin de l'opération une masse solide dont la plus grande partie, insoluble dans l'éther, est constituée par de l'allophanate.

Plusieurs opérations sur 10 gr. de menthol dissous dans 40 cc. d'éther n'ont au contraire donné aucun dépôt immédiat, et après deux jours, le liquide abandonné quelques cristaux d'allophanate, l'odeur cyanique étant toujours intense.

60 gr. de menthol en solution étherée concentrée ont donné 20 gr. d'allophanate, fondant à 213°. Le rendement est de 21.5 %.

DÉCOMPOSITION. — Une opération préliminaire ayant montré que dans une décomposition à 220-230°, sous une pression de 25^{mm}, le menthol distille mais cristallise rapidement dans le réfrigérant qu'il obstrue, l'opération

suivante a été conduite pendant 3 h. à 220-230, avec 15 gr. 51 d'allophanate, sans chercher à distiller le menthol.

Le contenu du ballon a été épuisé par 60 cc. d'éther employés en 3 fois, pour dissoudre le menthol et l'uréthane formés.

Après évaporation de l'éther j'ai dosé l'azote sur une portion de l'alcool impur et j'en ai déduit la quantité d'uréthane.

Le résidu d'épuisement à l'éther, constitué par l'acide cyanurique brut, a été dosé à la manière habituelle.

J'ai obtenu :

Acide brut.....	5.04
Alcool brut.....	10.10
Pertes	0.230

soit 1.48 % de l'allophanate.

Titrage de l'acide : 94 %.

Dosage d'azote de l'alcool impur (Kjeldahl).

Substance	0.602
SO ⁴ H ² (1.01 normal)	5 ^{cc} = 5.05 n . .
NaOH (0.201 normal)	22.1 = 4.40

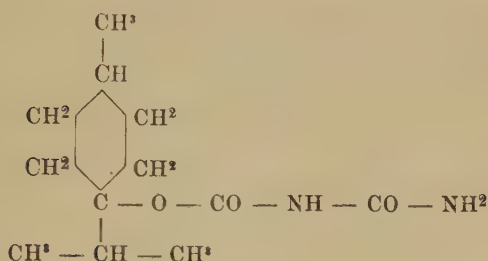
Ces résultats correspondent à 0 gr. 1428 d'azote pour les 10 gr. 10 d'alcool brut et à 2 gr. 03 d'uréthane.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur	4.74	30.58 %	86.2 %
Alcool pur	8.07	52.06 »	80.7 »
Uréthane	2.03	13.00 »	

La forte proportion d'uréthane provient sans doute de ce que l'alcool libéré reste au contact de l'allophanate en

excès, et peut donner naissance à de l'uréthane. Celle-ci, du reste, se décompose aussi par la chaleur en alcool et acides cyanurique et cyanique.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU MENTHOL TERTIAIRE (HYDROTERPINÉOL)



Le produit de l'acide cyanique sur cet alcool est un liquide très épais, résineux, qui, traité par l'éther, se dissout lentement en laissant un faible résidu d'allophanate brut dont le poids est sensiblement inférieur au poids d'acide cyanique fixé dans la réaction.

180 gr. d'alcool ont donné 18 gr. 5 d'allophanate, fondant à 187°. Le rendement est de 8,6 %.

DÉCOMPOSITION. — La décomposition est identique à celle des alcools tertiaires acycliques. Elle a porté sur 14 gr. 375 d'allophanate, à 195° pendant 45 minutes. L'opération ayant eu lieu sous pression réduite : 400^{mm}, le gaz carbonique n'a pas été recueilli, on a simplement absorbé l'ammoniaque dans un tube à ponce sulfurique. Les pertes représentent le gaz carbonique.

Résidu de décomposition	4.175
Distillat	7.69
Pertes	2.51

	Obtenu	Rendement
Urée pure	3.255	91 2 %
CO ²	2.51	95.8 »
Carbure	7.69	93.6 »

Le distillat est constitué uniquement par le carbure qui bout à 173-175 ; sa densité est :

$$D \frac{15}{4} = 0.8298$$

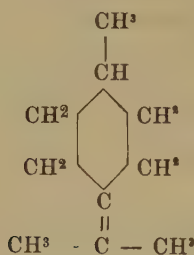
Son indice de réfraction :

$$n_D^{13} = 1.4640$$

Réfraction moléculaire ...	Calculée : 45-64
—	Trouvée : 45-89

Sa constitution se déduit de celle de l'alcool dont il provient, et ses constantes concordent avec celles du Δ 4-8 Menthène :

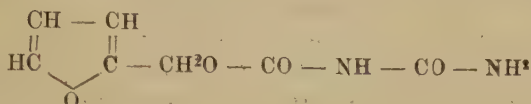
$$E = 173 \quad D^{13} = 0.831 \quad n_D^{13} = 1.4647$$



Le résidu de décomposition renferme, outre l'urée, un peu de cyanurate de biuret et d'alcool.

§ 3. — ALCOOL HÉTÉROCYCLIQUE

ÉTHÉR ALLOPHANIQUE DE L'ALCOOL FURYLIQUE



J'ai préparé cet alcool par action de la soude sur le furfurol, en suivant les indications de Erdmann (1).

Le furfurol est agité avec une lessive de soude au demi, en refroidissant à 30-40°. Après réaction, on sature de gaz carbonique, on entraîne à la vapeur, et le distillat est saturé de carbonate de potasse. On épuise à l'éther, on distille celui-ci et on agite avec du bisulfite de soude pour éliminer le furfurol. On sèche sur le carbonate de potasse et on rectifie. L'alcool obtenu passait à 110-112° sous 80^{mm}.

Dans la préparation de l'allophanate, un dégagement rapide de l'acide cyanique fait monter la température à 130°, et en même temps le produit de réaction se colore en brun. L'allophanate qu'on en isole, par cristallisation dans 15 parties d'alcool bouillant, est coloré et garde sa coloration après deux cristallisations, bien que son dosage d'azote soit exact.

En ralentissant le dégagement d'acide cyanique, on obtient un produit de réaction et un allophanate incolore.

(1) BERICHTE. Tome 35, page 1855.

70 gr. d'alcool ont donné 20 gr. d'allophanate. Le rendement est de 25 %.

Point de fusion..	170 (bloc Maquenne), 167,5 (corrigé)
Solubilité à 15°..	Ether : 0.060 %
—	Alcool : 0.210 »
Dosage d'azote ..	Substance : 0.2351
—	SO ⁴ H ² (1.01 normal) 5 ^{cc} = 5.05 n
—	NaOH (0.203 normal) 12 ^{cc} 35 = 2.51
Azote %a	Calculé : 15.22
—	Trouvé : 15.13

DÉCOMPOSITION. — Deux décompositions effectuées, l'une sous une pression de 20^{mm}, l'autre à la pression normale, ont montré qu'il se dégage du gaz carbonique et de l'ammoniaque, sans qu'on recueille un produit défini de déshydratation de l'alcool.

On obtient comme résidu de décomposition un liquide noir qui se solidifie à froid. Il est soluble dans cinq fois son poids d'alcool bouillant, et la solution alcoolique dégage de l'azote avec l'hypobromite de soude.

On n'a pas isolé d'acide cyanurique,

Première décomposition : Sur 12 gr. 79 à 200° pendant 4 h. sous 20^{mm} de pression.

Résidu de décomposition	8.62
Distillat	0.395
Pertes	3.775

soit 29.50 % du poids d'allophanate.

Seconde décomposition : Sur 4 gr. 275 à 200° pendant 4 h. à 760^{mm}.

Les gaz passent dans un tube à ponce sulfurique qui

retient l'ammoniaque, puis dans un tube à boules contenant une lessive de potasse qui fixe le gaz carbonique.

Résidu de décomposition	2.835
CO ²	0.983

soit 23 % du poids d'allophanate.

Dans l'impossibilité d'isoler un produit de déshydratation de l'alcool, je n'ai pas continué les recherches.

CHAPITRE IV

§ 1. — ÉTHERS ALLOPHANIQUE D'ALCOOLS A FONCTION HALOGÉNÉE OU ÉTHER-SEL

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE LA CHLORHYDRINE DU GLYCOL



100 gr. de chlorhydrine ont donné 40 gr. d'allophanate, soluble dans 15 fois son poids d'alcool bouillant. Le rendement est de 19.3 %.

Point de fusion..	187 (bloc Maquenne), 182.5 (corrigé)
Solubilité à 15°..	Ether : 0.137 %
—	Alcool : 0.270 »
Dosage d'azote..	Substance : 0.2257
—	SO ^r H ^r (1.01 normal) 5 ^{cc} = 5.05 n
—	NaOH (0.203 normal) 11 ^{cc} = 2.355
Azote %	Calculé : 16.81
—	Trouvé : 16.72

DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 20 gr. 68 à 210-220° pendant 4 h.

Acide brut.....	12.17
Chlorhydrine brute.....	8.22
Pertes	0.29

soit 1.4 % du poids d'allophanate.

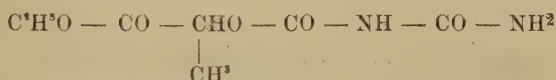
Titrage de l'acide : 75 %.

	Obtenu	Rendement
Acide pur.....	9.13	85.5 %
Chlorhydrine pure	8.22	82.2 »

La chlorhydrine du glycol brute distille à 130-132° sans laisser de résidu. Elle ne contient ni uréthane, ni allophanate. Sa densité est : $D \frac{16}{4} = 1.213$.

L'acide cyanurique brut a été épuisé à l'éther pour voir si les 25 % d'impuretés qu'il contient n'étaient pas constitués par de l'uréthane. L'éther évaporé n'a abandonné aucun résidu, il ne s'agit donc pas d'uréthane.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU LACTATE D'ÉTHYLE



80 gr. de cet éther ont donné 49 gr. d'allophanate, fondant à 175°. Le rendement est de 29 %.

Cet allophanate est signalé par Traube (1) comme se décomposant avec production de vapeurs d'acide cyanique. Or la décomposition est comparable aux autres, avec formation d'acide cyanurique et d'un peu d'acide cyanique. Le distillat contient une forte proportion d'allophanate, sans trace d'uréthane.

On a décomposé 17 gr. 28 à 210° pendant 1 h. 1/2 sous une pression de 500 mm.

(1) *Berichte*, tome 22, page 1571.

Acide brut.....	6.765
Ether brut	10.065
Pertes	0.45

soit 2.60 %.

Titrage de l'acide : 95 %.

	Obtenu	Rapport	Rendement
Acide pur.....	6.42	37.11 %	88.2 %
Ether pur.....	8.435	48.75 »	84.3 »
Allophanate	1.63	9.42	

Le lactate d'éthyle obtenu bout à 153-155, sa densité est : $D \frac{15}{4} = 1.032$.

§ 2. — ÉTHERS ALLOPHANIQUE DE PHÉNOLS

ÉTHER ALLOPHANIQUE DE L'ORTHO-CHLOROPHÉNOL



On a obtenu 16 gr. d'allophanate avec 100 gr. de ce phénol, par cristallisation dans 30 parties d'alcool absolu. Le rendement est de 10 %.

Point de fusion..	196 (bloc Maquenne), 179 (corrigé)
Solubilités à 15°.	Ether : 0.130 %
—	Alcool : 0.195 »
Dosage d'Azote..	Substance : 0.1395
—	SO ⁴ H ³ (1.01 normal) 5 ^{cc} = 5.05 n
—	NaOH (0.216 normal) 17 ^{cc} 2 = 3.71
Azote %.....	Calculé : 13.05
—	Trouvé : 13.39

Ce dosage d'azote trop élevé semble indiquer que le chlorophénol contenait du phénol ordinaire, bien qu'il ait été rectifié et recueilli à 176-177°.

DÉCOMPOSITION. — La décomposition des allophanates de phénols est très rapide. Elle régénère le phénol avec formation d'acide cyanurique. Le phénol dégage une forte odeur cyanique, mais ne contient pas d'allophanate.

J'ai opéré sur 13 gr. 07 d'allophanate à 210°, sous une pression de 400^{mm}. Tout le chlorophénol a distillé en 1/2 heure.

Acide brut.....	5.22
Chlorophénol brut.....	7.58
Pertes	0.27

soit 2.06 %.

Titrage de l'acide : 99 %.

	Obtenu	Rendement
Acide pur.....	5.17	98.4 %
Chlorophénol pur.....	7.58	96.8 »

Le chlorophénol recueilli distille à 175-177°.

ÉTHER ALLOPHANIQUE DU MÉTACRÉSOL



80 gr. de ce phénol ont donné 19 gr. d'allophanate fondant à 183°. Le rendement est de 13 %.

DÉCOMPOSITION. — Elle a été effectuée sur 15 gr. 89 à 215° pendant 1/2 heure, sous une pression de 400^{mm}.

Acide brut.....	6.89
Phénol brut.....	8.72
Pertes	0.28

soit 1,75 %.

Titrage de l'acide : 99 %.

	Obtenu	Rendement
Acide pur.....	6.82	96.8 %
Phénol pur	8.72	98.5 »

Le métacrésol obtenu bout à 203-205°.

CONCLUSIONS

1° Au cours de ce travail j'ai préparé les éthers allophaniques nouveaux suivants par la méthode de M. Béhal.

Éther allophanique d'Hexanol₃

- » Heptanol₃
- » Méthyl₃ pentanol₃
- » Ethyl₃ pentanol₃
- » Méthyl₃ hexanol₃
- » Méthyl₃ heptanol₃
- » Pentène₁ ol₃
- » Orthométhylcyclohexanol
- » Alcool furylique
- » Chlorydrine du glycol
- » Orthochlorophénol

2° Les divers éthers allophaniques que j'ai étudiés se décomposent sous l'influence de la chaleur. La température qu'il faut atteindre pour cette décomposition est voisine de leur point de fusion ; elle dépasse rarement celui-ci de 40°. En tous cas, la température nécessaire est toujours supérieure à 150°.

3° Les produits de cette décomposition permettent de répartir les éthers allophaniques en deux groupes :

A. — Les uns se décomposent en alcool et acide cyanurique.



On observe en même temps la formation d'acide cyanique ; celui-ci peut se combiner de nouveau à l'alcool devenu libre pour donner l'uréthane et l'allophanate correspondants.

A ce premier groupe appartiennent les éthers allophaniques des alcools suivants :

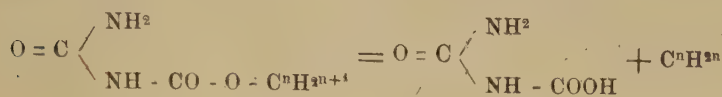
SÉRIE ACYCLIQUE

Alcools primaires saturés	Alcools secondaires saturés	Alcools non saturés	Alcools à fonction halogénée ou éther-sel
Méthanol	Propanol ₂	Alcool allylique	Chlorhydrine
Ethanol	Butanol ₂	Pentène ₁ ol ₃	du Glycol
Propanol ₁	Pentanol ₃		Lactate d'éthyle
Butanol ₁	Hexanol ₃		
Méthyl ₂ butanol ₁	Heptanol ₃		
Heptanol ₁			

SÉRIE CYCLIQUE

Arylalcools	Alcools cycliques	Phénols
Alcool benzylique	Cyclohexanol	Orthochlorophénol
Alcool phényléthyl- lique.	O. Méthylcyclo- hexanol	Métacrésol
	Menthol	

B. -- Les autres éthers allophaniques conduisent à un carbure éthylénique et vraisemblablement à l'acide allophanique.



L'acide allophanique instable se décompose aussitôt formé en gaz carbonique et urée ; celle-ci, sous l'action de la chaleur, donne de l'ammoniaque.

On observe en même temps que chacun des éthers allophaniques mis en œuvre se décompose, mais pour une partie seulement, en alcool et acide cyanurique.

On range dans ce groupe les éthers allophaniques des alcools suivants :

Alcools tertiaires	Alcools terpéniques
Méthyl ₂ butanol ₂	Géraniol
Méthyl ₃ pentanol ₃	Rhodinol
Ethyl ₃ pentanol ₃	Citronellol
Méthyl ₃ hexanol ₃	
Méthyl ₃ heptanol ₃	
Menthol tertiaire	

Les éthers allophaniques des alcools terpéniques ne subissent que très incomplètement cette transformation.

L'éther allophanique du géraniol est le seul qui ait fourni une quantité suffisante de carbure pour permettre l'étude de celui-ci. Les résultats que j'ai obtenus ne me permettent pas d'en fixer la constitution.

4° Les éthers allophaniques des alcools cinnamique et furylique se décomposent sous l'influence de la chaleur avec dégagement de gaz carbonique et d'ammoniaque. Je n'ai pu isoler dans ces deux cas d'autre produit défini.

Vu, le Doyen de la Faculté, . . . Vu, le Président de thèse
RADAIS. BÉHAL.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
APPELL.

Saint-Amand (Cher). — Imp. A. CLERC
